

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-124404

(43)Date of publication of application : 11.05.1999

(51)Int.Cl.

C08F 2/48
// C07D207/448

(21)Application number : 10-079679

(71)Applicant : DAINIPPON INK & CHEM INC

(22)Date of filing : 26.03.1998

(72)Inventor : SAKURAI MIYA
MIYAGAWA ATSUSHI
YONEHARA YOSHITOMO
ISHIKAWA HIDENORI
TAKAHASHI KATSUJI

(30)Priority

Priority number : 09126970

Priority date : 16.05.1997

Priority country : JP

09218770

13.08.1997

09222402

19.08.1997

JP

JP

(54) ACTIVATING ENERGY BEAM CURING COMPOSITION CONTAINING MALEIMIDE DERIVATIVE AND CURING OF THE SAME COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition useful for various coating materials, a surface treating agent, a forming material, a laminated plate, an adhesive, a tacky agent, a binder, etc., by containing a maleimide derivative having a specific structure.

SOLUTION: This activating energy beam curing composition is obtained by containing a maleimide derivative expressed by the formula [(m), and (n) are each 1-5; R11 and R12 are each a hydrocarbon group such as an alkylene, a cycloalkylene, an arylalkylene, etc.; G1 and G2 are each a urethane bond expressed by NHCOO or OCONH; R2 is a (poly)urethane linkage chain having 100-100000 mean molecular weight, in which an organic group such as an alkylene, an aryl, etc., is bonded by the urethane bond]. The maleimide derivative can be synthesized e.g. by reacting a maleimide compound having hydroxyl group with a compound having isocyanate group under a nitrogen atmosphere at e.g. a room temperature to 90° C using a catalyst (e.g.; tetrabutyl titanate, tin octylic acid).



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 1 1 - 1 2 4 4 0 4

(43) 公開日 平成 1 1 年 (1 9 9 9) 5 月 1 1 日

(51) Int. Cl.⁶
C08F 2/48
// C07D207/448

識別記号 庁内整理番号

F I
C08F 2/48
C07D207/448

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 3 2 頁)

(21) 出願番号 特願平 1 0 - 7 9 6 7 9
(22) 出願日 平成 1 0 年 (1 9 9 8) 3 月 2 6 日
(31) 優先権主張番号 特願平 9 - 1 2 6 9 7 0
(32) 優先日 平 9 (1 9 9 7) 5 月 1 6 日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)
(31) 優先権主張番号 特願平 9 - 2 1 8 7 7 0
(32) 優先日 平 9 (1 9 9 7) 8 月 1 3 日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)
(31) 優先権主張番号 特願平 9 - 2 2 2 4 0 2
(32) 優先日 平 9 (1 9 9 7) 8 月 1 9 日
(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 0 0 0 0 0 2 8 8 6
大日本インキ化学工業株式会社
東京都板橋区坂下 3 丁目 3 5 番 5 8 号
(72) 発明者 桜井 美弥
千葉県佐倉市大崎台 1 - 2 8 - 1 - A - 2
1 2
(72) 発明者 宮川 篤
千葉県四街道市美しが丘 2 - 3 - 1
(72) 発明者 米原 祥友
千葉県佐倉市千成 1 - 1 - 1
(72) 発明者 石川 英宣
千葉縣市原市若宮 6 - 5 - 4
(74) 代理人 弁理士 高橋 勝利

最終頁に続く

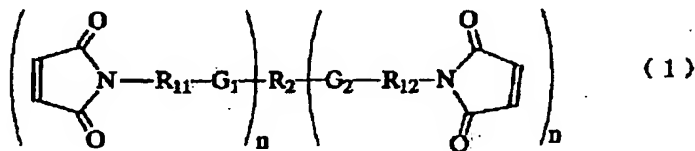
(54) 【発明の名称】 マレイミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物及び該硬化性組成物の硬化方法

(57) 【要約】

【課題】 光重合開始剤を使用せず、実用的な光強度、
照射射量で硬化する常温で液体の活性エネルギー線硬化
性組成物を提供すること。

【解決手段】 下記一般式 (1) で表わされるマレイミ
ド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物。

【化 1】

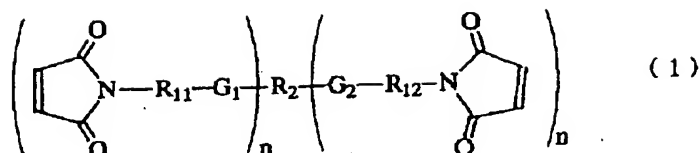


(m, n; 1~5の整数、m+n; 6以下、R₁₁、R₁₂; 7メチ
ル基、シクロ7メチル基、7-7メチル基、シクロ7メチル7メチル基、
G₁、G₂; ウレタン結合、R₂; 直鎖7メチル基、分枝7メチル

基、水酸基を有する7メチル基、シクロ7メチル基、7-7メチル基、7-
7メチル基がウレタン結合で結ばれた平均分子量100~100,000
の(7メチル)ウレタン連結鎖)

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 一般式 (1)



(式中、m 及び n は、各々独立した 1～5 の整数を表わすが、m+n が 6 以下である。R₁₁ 及び R₁₂ は、各々独立して、①アルキレン基、②シクロアルキレン基、③アリールアルキレン基及び④シクロアルキルアルキレン基からなる群より選ばれる炭化水素結合を表わす。G₁ 及び G₂ は各々独立して -NHCOO- 又は -OCONH- で表わされるウレタン結合を表わす。R₂ は、①直鎖アルキレン基、②分枝アルキレン基、③水酸基を有するアルキレン基、④シクロアルキレン基、⑤アリール基及び⑥アリールアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの有機基がウレタン結合で結ばれた平均分子量 100～100,000 の (ポリ)ウレタン連結鎖を表わす。) で表わされるマレイミド誘導体を含むことを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 2】 R₂ が (1) ①炭素原子数 2～24 の直鎖アルキレン基、②炭素原子数 2～24 の分岐アルキレン基及び③炭素原子数 6～24 のシクロアルキレン基から成る群から選ばれる少なくとも 1 つの有機基と、(2) 平均分子量 100～100,000 の (ポリ)エーテルとがウレタン結合した連結鎖であるマレイミド誘導体である請求項 1 記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 3】 平均分子量 100～100,000 の (ポリ)エーテルが、①炭素原子数 2～24 の直鎖アルキレン基、②炭素原子数 2～24 の分岐アルキレン基及び③水酸基を有する炭素原子数 2～24 のアルキレン基から成る群から選ばれる繰り返し単位を有する (ポリ)エーテルである請求項 2 記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 4】 (1) 請求項 1 の一般式 (1) 及び (1) マレイミド基と共重合性を有する化合物を含むことを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 5】 マレイミド基と共重合性を有する化合物が ① アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を有する化合物及び ② ビニルエーテル基を有する化合物から成る群から選ばれる 1 種以上の化合物である請求項 4 記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 6】 アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を有する化合物が、(A-1) (ポリ)エステル (メタ) アクリレート、(A-2) ウレタン (メタ) アクリレート、(A-3) エポキシ (メタ) アクリレート、(A-4) (ポリ)エーテル (メタ) アクリレート、(A-5) アルキル (メタ) アクリレート又はアルキレン (メタ) アクリレート、(A-6) 芳香環を有

【化 1】

する (メタ) アクリレート及び (A-7) 脂環構造を有する (メタ) アクリレートからなる群より選ばれる 1 種以上の化合物である請求項 5 記載の活性エネルギー線硬化性組成物の硬化方法。

【請求項 7】 ビニルエーテル基を有する化合物が、

(B-1) 他末端がハロゲン原子、水酸基又はアミノ基で置換されていても良いアルキルビニルエーテル、(B-2) 他末端がハロゲン原子、水酸基又はアミノ基で置換されていても良いシクロアルキルビニルエーテル、又は (B-3) ビニルエーテル基がアルキレン基と結合し、さらに置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル環及び芳香族環から成る群から選ばれる少なくとも一つと、エーテル結合、ウレタン結合及びエステル結合から成る群から選ばれる少なくとも一つの結合を介して結合している構造を有するモノビニルエーテル、ジビニルエーテル及びポリビニルエーテルから成る群から選ばれる 1 種以上の化合物である請求項 5 記載の活性エネルギー線硬化性組成物。

【請求項 8】 光重合開始剤の不存在下にて活性エネルギー線を照射することによって該活性エネルギー線硬化性組成物を重合させることを特徴とする請求項 1～7 のいずれか一項に記載の活性エネルギー線硬化性組成物の硬化方法。

【請求項 9】 活性エネルギー線が紫外線である請求項 8 記載の硬化方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、各種コーティング材、表面処理剤、成形材料、積層板、接着剤、粘着剤、バインダー等に有用な活性エネルギー線硬化性組成物の硬化方法に関し、さらに詳しくは、光重合開始剤の不存在下で実用的な照射量の紫外線によって硬化するマレイミド誘導体を含む活性エネルギー線硬化性組成物の硬化方法に関する。

【0002】

【従来の技術】 紫外線や可視光線などの活性エネルギー線により重合する活性エネルギー線硬化性組成物は、硬化が速いという利点を有し、塗料、印刷インキ、接着剤、コーティング剤等に広く利用されている。しかしながら、従来の活性エネルギー線硬化性組成物は、それら単独では重合が開始しないため、光重合開始剤を併用する必要がある。光重合開始剤は、その添加量を増やすと、硬化が速く進行するため、添加量が多めになる傾向

にある。

【0003】光重合開始剤は、光を効率的に吸収するために、一般的に芳香環を有する化合物が用いられており、配合物又は熱により、硬化物が黄変しやすい、という問題点を有している。また、光重合開始剤は、各種の活性エネルギー線硬化性モノマー及び／又はオリゴマーに溶解させて、重合反応を効率的に開始させる必要性から、通常、低分子量化合物が使用されている。低分子量の光重合開始剤は、蒸気圧が高く、常温～150℃の状態で、悪臭を発生するものが多い。活性エネルギー線の光源の一つである紫外線ランプからは、紫外線以外に赤外線も発生するため、多数の紫外線ランプを連続的に並べて照射すると、活性エネルギー線硬化性組成物が、かなり加温される結果、光重合開始剤による悪臭が発生し、作業環境が悪くなる欠点があった。

【0004】また、光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性組成物からなる硬化物中には、未反応の光重合開始剤、あるいは、光重合開始剤の分解物が残存するので、この硬化物に光又は熱が作用した際に、硬化物が黄変したり、悪臭を発生するという問題点もあった。特に、感熱ヘッド等の高温体が接触する場合は、硬化物から悪臭の発生が顕著になる。また、光重合開始剤を含有する活性エネルギー線硬化性組成物からなる硬化物は、水中等に放置すると、未反応の光重合開始剤等がブリードするため、食品包装用材料としての使用は不適当であった。

【0005】これら光重合開始剤を含む活性エネルギー線硬化性組成物の欠点を改良するために、光重合開始剤を含まない活性エネルギー線硬化性組成物として、例えば、特開昭58-89609号公報には、重合性不飽和アクリル基を有する重合体及び有機溶剤可溶型スチレン含有アクリル系熱可塑性樹脂を含む硬化性組成物が、特開平1-272676号公報及び特開平1-272677号公報には、メタクリレート系単量体及び／又はアクリル酸メチルの共重合体と光重合性単量体を含む光重合性接着剤組成物が、それぞれ提案されている。

【0006】さらに、特開平6-298817号公報及び「ポリマー・プレプリンツ (Polymer Preprints)」第37巻第348～349頁(1996年)には、マレイミド化合物を電子受容体として用い、電子供与体と組み合わせて形成される電荷移動錯体を経由する光重合方法が開示されている。

【0007】また、マレイミド誘導体が光重合することは、「ポリマー・レターズ (Polymer Letters)」第6巻第883～888頁(1968年)に報告されている。その後、特開昭61-250064号公報、特開昭62-64813号公報及び特開昭62-79243号公報等には、マレイミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物が開示されている。しかしながら、これらの公知文献には、アルキルマレイミド、アリールマレイ

ミドが用いられており、これらの化合物は、光開始剤の機能が弱く、実質的には光開始剤を併用する必要があった。

【0008】一方、ペンダント型マレイミドが光架橋([2+2]の光環化二量化反応)することは知られており、例えば、特開昭49-58196号公報、特開昭50-123138号公報及び特開昭51-47940号公報には、側鎖に α -アリールマレイミド基を有する光架橋可能な重合体が、特開昭52-988号公報及び特開昭55-160010号公報には、アルキル置換基を有する側鎖型マレイミド基を有する重合体がそれぞれ開示されている。これらのペンダント型マレイミドは、光重合による線状ポリマーの形成等には応用できず、例えば、印刷原版の作製等における重合体の架橋に伴う不溶化目的に利用されている。また、これらのペンダント型マレイミドは、その架橋二量化反応に際し、数十秒～数分を要し、また、過剰の照射量を必要とする、という問題点があった。

【0009】更に、「ポリメリック マテリアルズ サイエンス アンド エンジニアリング (Polymer Materials Science and Engineering)」第72巻第470～472頁(1995年)や「第4回フュージョンUV技術セミナー」第43～77頁(1996)には電子受容体としてマレイミド誘導体、電子供与体としてビニルエーテルを利用する方法が報告されている。これらの文献には、光開始剤不存在下で重合反応性を示すものとして、1,4-ビス(ビニルオキシメチル)シクロヘキサンとシクロヘキシルマレイミドとの組み合わせから成る光重合性組成物、あるいは4-ヒドロキシブチルビニルエーテルとヒドロキシアルキルマレイミドの組み合わせから成る光重合性組成物が記載されている。しかし、これらの組成物は、反応が進行するものの、硬化塗膜を形成しない、という問題点を有していた。

【0010】一方、「ポリマー プレプリンツ (Polymer Preprints)」第37巻第2号第348～349頁(1996)には、1,6-ヘキサジオールジアクリレートやポリエチレングリコール400ジアクリレートの重合開始剤としてイソホロンビスウレタンビス(N-エチルマレイミド)等のマレイミドが開示されている。しかし、これらのマレイミドは、固体である場合が多く、また、アクリレートへの溶解性が悪い、という問題点を有していた。

【0011】一方、マレイミド誘導体が熱硬化性を示すことは知られており、例えば、特開平3-12414号公報には、硬化性不飽和イミドウレタン組成物及びその硬化成型物が開示されている。

【0012】

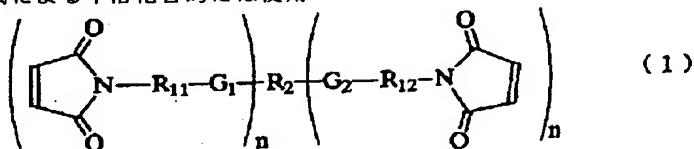
【発明が解決しようとする課題】特開昭58-89609号公報、特開平1-272676号公報及び特開平1-272677号公報に記載の光硬化性組成物は、実用

的な照射量では架橋度が低いという問題点を有する。

【0013】また、特開平6-298817号公報及び上記「ポリマー・プレプリント (Polymer Preprint s)」に記載の重合方法では、完全に硬化させるのに高い照射強度を必要とする問題点を有する。これらに記載のマレイミド化合物は常温で固体のものが多く、単独で硬化するか否かについては示唆すらされていない。これらの文献には、特定のマレイミド誘導体がビニルエーテルと反応すること、アクリレートを開始剤的機能を発現することが開示されているが、実際には、前者に開示された重合方法では実用的な硬化塗膜を与えない、という問題点を有し、また、後者に開示された重合方法では、溶解性の点から幅広い組成で共重合塗膜を形成し得ない、という問題点を有していた。

【0014】さらに、上記「ポリマー・レターズ (Polymer Letters)」に記載のマレイミド化合物は固体であり、そのものを固相重合する方法では、実用的な硬化塗膜を得ることは不可能である、という問題点を有していた。

【0015】一方、特開昭49-58196号公報、特開昭50-123138号公報、特開昭51-47940号公報、特開昭52-988号公報及び特開昭55-160010号公報に記載されている側鎖型マレイミド基を有する重合体は、光架橋による不溶化目的には使用



【0021】(式中、m及びnは、各々独立した1～5の整数を表わすが、m+nが6以下である。R₁₁及びR₁₂は、各々独立して、①アルキレン基、②シクロアルキレン基、③アリールアルキレン基及び④シクロアルキルアルキレン基からなる群より選ばれる炭化水素結合を表わす。G₁及びG₂は各々独立して-NHCOO-又は-OCONH-で表わされるウレタン結合を表わす。R₂は、①直鎖アルキレン基、②分枝アルキレン基、③水酸基を有するアルキレン基、④シクロアルキレン基、⑤アリール基及び⑥アリールアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの有機基がウレタン結合で結ばれた平均分子量100～100,000の(ポリ)ウレタン連結鎖を表わす。)で表わされるマレイミド誘導体を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物を提供する。

【0022】また、本発明は上記課題を解決するために、(2)(1)上記一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体及び(11)マレイミド基と共重合性を有する化合物を含有することを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物を提供する。

【0023】さらに、本発明は上記課題を解決するため

できるものの、塗膜形成等の目的には利用できず、また、これらの架橋反応(光二量化)には実用以上の光照射量を必要とする、という問題点を有していた。

【0016】さらにまた、特開平3-12414号公報に記載の硬化性組成物は、ラジカル重合開始剤を用いて硬化させることが記載されているが、光重合開始剤を使用せずに光硬化するか否かについては全く示唆されていない。

【0017】本発明が解決しようとする課題は、硬化時の悪臭、硬化塗膜の黄変、硬化塗膜からの溶出物の原因となる光重合開始剤を使用せず、かつ実用的な光強度、光照射量で硬化する常温で液体の活性エネルギー線硬化性組成物及び活性エネルギー線硬化方法を提供することにある。

【0018】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意検討した結果、特定のマレイミド誘導体を用いることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明を完成するに至った。

【0019】即ち、本発明は上記課題を解決するために、(1)一般式(1)

【0020】

【化2】

に、(3)上記(1)又は(2)に記載の活性エネルギー線硬化性組成物に、光重合開始剤の不存在下にて活性エネルギー線を照射することによって該活性エネルギー線硬化性組成物を重合させることを特徴とする活性エネルギー線硬化性組成物の硬化方法を提供する。

【0024】

【発明の実施の形態】本発明は、上記一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物に関するものである。

【0025】上記一般式(1)において、m及びnは、各々独立した1～5の整数を表わすが、m+nが2以上6以下の整数となる化合物が好ましい。

【0026】R₁₁及びR₁₂は、各々独立して、①アルキレン基、②シクロアルキレン基、③アリールアルキレン基及び④シクロアルキルアルキレン基からなる群より選ばれる炭化水素結合を表わす。ここで、アルキレン基は直鎖状であっても、分枝状であっても良く、また、アリールアルキレン基あるいはシクロアルキルアルキレン基は、各々、主鎖又は分枝鎖にアリール基又はシクロアルキル基を有しても良い。

【0027】R₁₁及びR₁₂の具体例としては、例えば、

メチレン基、エチレン基、トリメチレン基、テトラメチレン基、ペンタメチレン基、ヘキサメチレン基、ヘプタメチレン基、オクタメチレン基、ノナメチレン基、デカメチレン基、ウンデカメチレン基、ドデカメチレン基の如き直鎖アルキレン基；1-メチル-エチレン基、1-メチル-トリメチレン基、2-メチル-トリメチレン基、1-メチル-テトラメチレン基、2-メチル-テトラメチレン基、1-メチル-ペンタメチレン基、2-メチル-ペンタメチレン基、3-メチル-ペンタメチレン基、ネオペンチル基の如きアルキル分岐鎖を有するアルキレン基；シクロペンチレン基、シクロヘキシル基の如きシクロアルキレン基；ベンジレン基、2, 2-ジフェニル-トリメチレン基、1-フェニル-エチレン基、1-フェニル-テトラエチレン基、2-フェニル-テトラエチレン基の如き主鎖又は側鎖にアリール基を有するアリールアルキレン基；シクロヘキシルメチレン基、1-シクロヘキシル-エチレン基、1-シクロヘキシル-テトラエチレン基、2-シクロヘキシル-テトラエチレン基の如き主鎖あるいは側鎖にシクロアルキル基を有するシクロアルキル-アルキレン基、などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0028】R₁は、①直鎖アルキレン基、②分枝アルキレン基、③水酸基を有するアルキレン基、④シクロアルキレン基、⑤アリール基及び⑥アリールアルキレン基からなる群より選ばれる少なくとも1つの有機基がウレタン結合で結ばれた平均分子量100~100,000の(ポリ)ウレタン連結鎖を表わす。R₂は、これらの連結鎖が繰り返しの単位となって繰り返されたオリゴマーあるいはポリマーで構成される連結鎖であっても良い。

【0029】R₃を表わす連結鎖を具体的に示すと、例えば、(a)炭素原子数1~24の直鎖アルキレン基、炭素原子数2~24の分枝アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エーテル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量100~100,000の(ポリ)エーテル(ポリ)オールと有機(ポリ)イソシアネートとをウレタン化した(ポリ)エーテル(ポリ)イソシアネートから構成される連結鎖；

【0030】(b)炭素原子数1~24の直鎖アルキレン基、炭素原子数2~24の分枝アルキレン基、シクロアルキレン基及びアリール基からなる群より選ばれる少なくとも1つの炭化水素基が、エステル結合で結合された一つあるいはそれらの繰り返し単位を有する平均分子量100~100,000の(ポリ)エステル(ポリ)オールと有機(ポリ)イソシアネートとをウレタン化した(ポリ)エステル(ポリ)イソシアネートから構成される連結鎖；等の連結鎖が挙げられるが、これらの例示に限定されるものではない。

【0031】これらの中でも、(ポリ)エーテル(ポリ)オールと有機(ポリ)イソシアネートから構成される連結鎖(a)が、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物の硬化特性を損なわないので、好ましい。

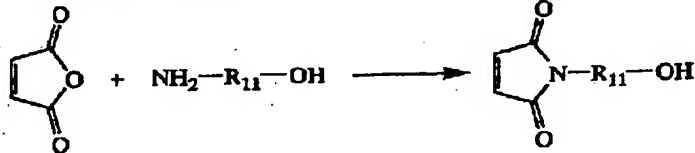
【0032】上記の連結鎖(a)を構成する(ポリ)エーテル(ポリ)イソシアネートとしては、例えば、メチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、リンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネートの如き脂肪族ジイソシアネート化合物；2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネートの2量体、2, 6-トリレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルピフェニル-4, 4'-ジイソシアネートの如き芳香族ジイソシアネート化合物；イソホレンジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサ-2, 4(又は2, 6)ジイソシアネート、1, 3-(イソシアネートメチレン)シクロヘキサンの如き脂環式ジイソシアネート、などのポリイソシアネートと、(ポリ)エーテル(ポリ)オールとのウレタン化反応によって得られる(ポリ)エーテル(ポリ)イソシアネート等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0033】ポリイソシアネートと反応に用いる(ポリ)エーテル(ポリ)オールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールの如きポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレングリコール類の、エチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、ブチレンオキシド変性物、テトラヒドロフラン変性物等が挙げられ、これらの中でも、アルキレングリコール類の各種変性物が好ましい。さらに、ポリイソシアネートと反応に用いる(ポリ)エーテル(ポリ)オールとしては、エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、ポリイソブレングリコール、水添ポリイソブレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコールの如き炭化水素系ポリオール類；ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル(ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物)の如き多価水酸基化合物、などが挙

げられるが、これらに限定されるものではない。

【0034】上記の連結鎖(b)を構成する(ポリ)エステル(ポリ)イソシアネートとしては、例えば、連結鎖(a)で掲げたポリイソシアネートと、(ポリ)エステル(ポリ)オールとのウレタン化で得られる(ポリ)エステル(ポリ)イソシアネート等が挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0035】ポリイソシアネートと反応に用いる(ポリ)エステル(ポリ)オールとしては、例えば、エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレングリコール類の、ε-カプロラクトン変性物、γ-ブチロラクトン変性物、δ-バレロラクトン変性物、メチルバレロラクトン変性物；アジピン酸やダイマー酸の如き脂肪族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコールやメチルペンタンジオールの如きポリオールとのエステル化物である脂肪族ポリエステルポリオール；テレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコールの如きポリオールとのエステル化物である芳香族ポリエステルポリオールの如きポリエステルポリオール；ポリカーボネートポリオール、アクリルポリオール、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル(ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物)の如き多価水酸基化合物と、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸の如きジカルボン酸とのエステル化物；グリセリンの如き多価水酸基含有化合物と動物・植物の脂肪酸エステルとのエステル交換反応により得られるモノグリセリドの如き多価水酸基含有化合物、などが挙げられるが、これらに限定されるものでは



【0042】で示されるように、無水マレイン酸と1級アミノアルコールとから、公知の技術(例えば、米国特許第2526517号明細書、特開平2-268155号公報参照)などを用いて合成することができる。

【0043】上記反応で用いられる1級アミノアルコールとしては、例えば、2-アミノエタノール、1-アミノ-2-プロパノール、3-アミノ-1-プロパノール、2-アミノ-2-メチル-1-プロパノール、2-アミノ-3-フェニル-1-プロパノール、4-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-1-ブタノール、2-アミノ-3-メチル-1-ブタノール、2-アミノ-4-メチルチオ-1-ブタノール、2-アミノ-1-ペン

ない。

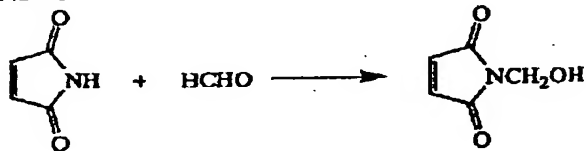
【0036】これらの中でも、R₁は、(1)①炭素原子数2~24の直鎖アルキレン基、②炭素原子数2~24の分枝アルキレン基及び③炭素原子数6~24のシクロアルキレン基から成る群から選ばれる少なくとも一つの有機基と、平均分子量100~100,000の(ポリ)エーテルとがウレタン結合した連結鎖であることが好ましく、これらの連結鎖のなかでも、平均分子量100~100,000の(ポリ)エーテルが、①炭素原子数2~24の直鎖アルキレン基、②炭素原子数2~24の分岐アルキレン基及び③水酸基を有する炭素原子数2~24のアルキレン基から成る群から選ばれる繰り返し単位を有する(ポリ)エーテルであるものが特に好ましい。

【0037】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物を構成する一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体は、例えば、ヒドロキシル基を有するマレイミド化合物と、イソシアネート基を有する化合物とから、公知の技術を用いて合成することができる。

【0038】ヒドロキシル基を有するマレイミド化合物は、例えば、反応式

【0039】

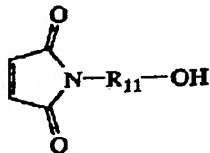
【化3】



【0040】で示されるように、マレイミドとホルムアルデヒドとから、あるいは、反応式

【0041】

【化4】



タノール、5-アミノ-1-ペンタノール、(1-アミノシクロペンタン)メタノール、6-アミノ-1-ヘキサノール、2-アミノ-1-ヘキサノール、7-アミノ-1-ヘプタノール、2-(2-アミノエトキシ)エタノール、N-(2-アミノエチル)エタノールアミン、4-アミノ-1-ピペラジンエタノール、2-アミノ-1-フェニルエタノール、2-アミノ-3-フェニル-1-プロパノール、1-アミノメチル-1-シクロヘキサノール、アミノトリメチルシクロヘキサノール、等が挙げられるが、これに限定されるものではなく、1級アミノアルコールであれば、いずれも使用できる。

【0044】ヒドロキシル基を有するマレイミド化合物

と、ポリイソシアネートとの反応は、特に限定されないが、公知のウレタン化反応によって、一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を合成することができる。

【0045】この反応は、窒素雰囲気下、例えば、室温～90℃の温度範囲で行ない、触媒を使用することが好ましい。触媒としては、例えば、テトラブチルチタネート、テトラプロピルチタネート、テトラエチルチタネート等の有機チタン化合物、オクチル酸錫、ジブチル錫オキシド、ジブチル錫ラウレート等の有機錫化合物、ヨウ化第一錫等を用いることができる。触媒の添加量は、全仕込量に対して10～10,000ppmの範囲が好ましい。

【0046】この反応では、反応溶剤として各種活性水素を含有しない有機溶剤を使用することができる。そのような有機溶剤としては、例えば、トルエン、エチルベンゼン、テトラリン、クメン、キシレンの如き芳香族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンの如きケトン類；ギ酸エステル、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸n-ブチルの如きエステル類が挙げられる。

【0047】また、上記いずれの反応においても、マレイミド基のラジカル重合を抑制する目的で、ラジカル重合禁止剤を使用することが望ましい。ラジカル重合禁止剤としては、例えば、ハイドロキノン、1er1-ブチルハイドロキノン、メトキノン、2,4-ジメチル-6-le1er1-ブチルフェノール、カテコール、1er1-ブチルカテコールの如きフェノール系化合物；フェノチアジン、p-フェニレンジアミン、ジフェニルアミンの如きアミン類；ジメチルジチオカルバミン酸銅、ジエチルジチオカルバミン酸銅、ジブチルジチオカルバミン酸銅の如き銅錯体、などが挙げられ、これらの重合禁止剤は、単独で用いることも、2種以上の併用して用いることもできる。重合禁止剤の添加量は、全仕込量に対して10～10,000ppmの範囲が好ましい。

【0048】上記反応に使用できるポリイソシアネートとしては、例えば、メチレンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサメチレンジイソシアネート、テトラメチレンジイソシアネート、リジンジイソシアネート、ダイマー酸ジイソシアネートの如き脂肪族ジイソシアネート化合物；2,4-トリレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネートの2量体、2,6-トリレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、1,5-ナフチレンジイソシアネート、3,3'-ジメチルピフェニル-4,4'-ジイソシアネートの如き芳香族ジイソシアネート化合物；イソホロンジイソシアネート、4,4'-メチレンビス(シクロヘキシルイソシアネート)、メチルシクロヘキサン-2,4(又は2,6)ジイソシアネート、1,3-(イソシアネートメチ

ル)シクロヘキサンの如き脂環式ジイソシアネート化合物；1,3-ブチレングリコール1モルとトリレンジイソシアネート2モルとの付加体等のジオールとジイソシアネートとの反応物であるジイソシアネート化合物；上記ポリイソシアネートとポリオールから得られる一般式(2)

【0049】

【化5】



【0050】(式中、Xはポリイソシアネート残基、Yはポリオール残基を表わし、nは1～5の整数を表す。)で表わされる末端イソシアネート化合物、などが挙げられる。

【0051】また、上記反応で使用できるポリオールとしては、例えば、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリブチレングリコール、ポリテトラメチレングリコールの如きポリアルキレングリコール類；エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、ブタンジオール、ブチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレングリコール類の、エチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、ブチレンオキシド変性物、テトラヒドロフラン変性物、ε-カプロラクトン変性物、γ-ブチロラクトン変性物、δ-バレロラクトン変性物、メチルバレロラクトン変性物；エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、ポリイソプレングリコール、水添ポリイソプレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコールの如き炭化水素系ポリオール類；

【0052】アジピン酸、ダイマー酸の如き脂肪族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオールの如きポリオールとの反応物である脂肪族ポリエステルポリオール；テレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコールの如きポリオールとの反応物である芳香族ポリエステルポリオールの如きポリエステルポリオール類；ポリカーボネートポリオール類、アクリルポリオール類、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル(ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物)の如き多価水酸基化合物；上記の多価水酸基含有化合物の末端エーテル基のモノ及び多価水酸基含有化合物；上記の多価水酸基含有化合物と、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸等のジカルボン酸とのエステル化により得られる多価水酸基含有化合物；グリセリン等の多価水酸基化合物と動物、植物の脂肪酸エステル

とのエステル交換反応により得られるモノグリセリド等の多価水酸基含有化合物、などが挙げられるが、これらに限定されるものではなく、2～6官能のポリオールであれば、いずれも使用できる。

【0053】以上、説明した製法により、本発明に用いる一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を得ることができるが、本発明に用いる化合物の製法は、これらに限定されるものではない。

【0054】本発明の一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物には、マレイミド基と共重合性を有する化合物を併用することもできる。そのようなマレイミド基と共重合性を有する化合物は、具体的には、種々の不飽和二重結合を有する化合物であり、そのような化合物としては、例えば、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を有する化合物、ビニルエーテル基を有する化合物、前記一般式(1)で表わされるマレイミド誘導体以外のマレイミド誘導体、(メタ)アクリルアミド誘導体、カルボン酸ビニル誘導体、スチレン誘導体、不飽和ポリエステル、などが挙げられる。

【0055】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能なアクリロイルオキシ基又はメタアクリロイルオキシ基を有する化合物を大別すると、(A-1)；

(ポリ)エステル(メタ)アクリレート、(A-2)；ウレタン(メタ)アクリレート、(A-3)；エポキシ(メタ)アクリレート、(A-4)；(ポリ)エーテル(メタ)アクリレート、(A-5)；アルキル(メタ)アクリレート又はアルキレン(メタ)アクリレート、(A-6)；芳香環を有する(メタ)アクリレート、(A-7)；脂環構造を有する(メタ)アクリレート、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0056】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な(ポリ)エステル(メタ)アクリレート(A-1)とは、主鎖にエステル結合を1つ以上有する(メタ)アクリレートの総称として、ウレタン(メタ)アクリレート(A-2)とは、主鎖にウレタン結合を1つ以上有する(メタ)アクリレートの総称として、エポキシアクリレート(A-3)とは、1官能以上のエポキシドと(メタ)アクリル酸を反応させて得られる(メタ)アクリレートの総称として、(ポリ)エーテル(メタ)アクリレート(A-4)とは、主鎖にエーテル結合を1つ以上有する(メタ)アクリレートの総称として、アルキル(メタ)アクリレート又はアルキレン(メタ)アクリレート(A-5)とは、主鎖が直鎖アルキル、分岐アルキル、直鎖アルキレン基又は分岐アルキレン基であり、側鎖又は末端にハロゲン原子及び/又は水酸基を有していてもよい(メタ)アクリレートの総称として、芳香環を有する(メタ)アクリレート(A-6)とは、主鎖又は側鎖に芳香環を有する(メタ)アクリレートの総称と

して、脂環構造を有する(メタ)アクリレート(A-7)とは、主鎖又は側鎖に、構成単位に酸素原子又は窒素原子を含んでいてもよい脂環構造を有する(メタ)アクリレートの総称として、それぞれ用いる。

【0057】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な(ポリ)エステル(メタ)アクリレート(A-1)としては、例えば、脂環式変性ネオペンチルグリコール(メタ)アクリレート(日本化薬株式会社製の「R-629」又は「R-644」)、カプロラクトン変性2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、エチレンオキシド及び/又はプロピレンオキシド変性フタル酸(メタ)アクリレート、エチレンオキシド変性コハク酸(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレートの如き単官能(ポリ)エステル(メタ)アクリレート類；ビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、カプロラクトン変性ヒドロキシビバリン酸エステルネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、エピクロルヒドリン変性フタル酸ジ(メタ)アクリレート；トリメチロールプロパン又はグリセリン1モルに1モル以上のε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン又はメチルバレロラクトン等の環状ラクトン化合物を付加して得たトリオールのモノ、ジ又はトリ(メタ)アクリレート；

【0058】ペンタエリスリトール又はジトリメチロールプロパン1モルに1モル以上のε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン又はメチルバレロラクトン等の環状ラクトン化合物を付加して得たトリオールのモノ、ジ、トリ又はテトラ(メタ)アクリレート；ジペンタエリスリトール1モルに1モル以上のε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン又はメチルバレロラクトンの如き環状ラクトン化合物を付加して得たトリオールのモノ、又はポリ(メタ)アクリレートのトリオール、テトラオール、ペンタオール又はヘキサオールの如き多価アルコールのモノ(メタ)アクリレート又はポリ(メタ)アクリレート；

【0059】(ポリ)エチレングリコール、(ポリ)プロピレングリコール、(ポリ)テトラメチレングリコール、(ポリ)ブチレングリコール、(ポリ)ペンタンジオール、(ポリ)メチルペンタンジオール、(ポリ)ヘキサジオールの如きジオール成分と、マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、フタル酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラヒドロフタル酸、イタコン酸、シトラコン酸、ヘット酸、ハイミック酸、クロレンジック酸、ダイマー酸、アルケニルコハク酸、セバチン酸、アゼライン酸、2, 2, 4-トリメチルアジピン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、2-ナトリウムスルホテレフタル酸、2-カリウムスルホテレフタル酸、イソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸、オルソフ

タル酸、4-スルホフタル酸、1, 10-デカメチレンジカルボン酸、ムコン酸、シュウ酸、マロン酸、グルタミン酸、トリメリット酸、ピロメリット酸の如き多塩基酸からなるポリエステルポリオール（メタ）アクリレート；前記ジオール成分と多塩基酸とε-カプロラクトン、γ-ブチロラクトン、δ-バレロラクトン又はメチルバレロラクトンからなる環状ラクトン変性ポリエステルジオールの（メタ）アクリレートの如き多官能（ポリ）エステル（メタ）アクリレート類、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0060】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能なウレタン（メタ）アクリレート（A-2）は、少なくとも一つの（メタ）アクリロイルオキシ基を有するヒドロキシ化合物（A-2-1）とイソシアネート化合物（A-2-2）との反応によって得られる（メタ）アクリレートの総称である。

【0061】少なくとも一つの（メタ）アクリロイルオキシ基を有するヒドロキシ化合物（A-2-1）としては、例えば、2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、シクロヘキサジメタノールモノ（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ（メタ）アクリレート、トリメチロールプロパンジ（メタ）アクリレート、トリメチロールエタンジ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールトリ（メタ）アクリレートまたはグリシジル（メタ）アクリレート（メタ）アクリル酸付加物、2-ヒドロキシ-3-フェノキシプロピル（メタ）アクリレートなど各種の水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物と、上掲の水酸基を有する（メタ）アクリレート化合物とε-カプロラクトンとの開環反応物などが挙げられる。

【0062】イソシアネート化合物（A-2-2）としては、例えば、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、2, 4-トリレンジイソシアネート、2, 6-トリレンジイソシアネート、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3, 3'-ジメチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、3, 3'-ジエチルジフェニル-4, 4'-ジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネートの如き芳香族ジイソシアネート類；イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4, 4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、リジンジイソシアネートの如き脂肪族又は脂環構造のジイソシアネート類；イソシアネートモノマーの一種類以上のビュレット体又は、上記ジイソシアネート化合物を3量

化したイソシアヌレート体の如きポリイソシアネート；上記イソシアネート化合物と各種ポリオール（A-2-3）とのウレタン化反応によって得られるポリイソシアネート、などが挙げられる。

【0063】ポリイソシアネートを製造するために用いるポリオール（A-2-3）としては、例えば、（ポリ）エチレングリコール、（ポリ）プロピレングリコール、（ポリ）ブチレングリコール、（ポリ）テトラメチレングリコールの如き（ポリ）アルキレングリコール

10 類；エチレングリコール、プロパンジオール、プロピレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、ヘキサジオール、ネオペンチルグリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジグリセリン、ジトリメチロールプロパン、ジペンタエリスリトールの如きアルキレングリコール類の、エチレンオキシド変性物、プロピレンオキシド変性物、ブチレンオキシド変性物、テトラヒドロフラン変性物、ε-カプロラクトン変性物、γ-ブチロラクトン変性物、δ-バレロラクトン変性物、メチルバレロ

20 ラクトン変性物等；
【0064】エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、ポリイソプレングリコール、水添ポリイソプレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコールの如き炭化水素系ポリオール類；アジピン酸、ダイマー酸の如き脂肪族ジカルボン酸と、ネオペンチルグリコール、メチルペンタンジオールの如きポリオールとのエステル化反応物である脂肪族ポリ

30 リエステルポリオール類；テレフタル酸の如き芳香族ジカルボン酸とネオペンチルグリコールの如きポリオールとのエステル化反応物である芳香族ポリエステルポリオール類；ポリカーボネートポリオール類；アクリルポリオール類；ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル（ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物）の如き多価水酸基化合物；上記の多価水酸基含有化合物の末端エーテル基のモノ及び多価水酸基含有化合物；上記の多価水酸基含有化合物と、フマル酸、フタル酸、イソフタル酸、イタコン酸、アジピン酸、セバシン酸、マレ

40 イン酸の如きジカルボン酸とのエステル化により得られる多価水酸基含有化合物；グリセリンの如き多価水酸基化合物と、動物、植物の脂肪酸エステルとのエステル交換反応により得られるモノグリセリドの如き多価水酸基含有化合物、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。
【0065】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能なエポキシ（メタ）アクリレート（A-3）は、1官能以上のエポキシドと（メタ）アクリル酸とを反応させて得られる（メタ）アクリレートの総称である。エポキシ（メタ）アクリレートの原料となるエポキ

シド (A-3-1) としては、例えば、(メチル) エピクロロヒドリンと、水添ビスフェノール A、水添ビスフェノール S、水添ビスフェノール F、それらのエチレンオキシド、プロピレンオキシド変性物などから合成されるエピクロロヒドリン変性水添ビスフェノール型エポキシ樹脂；3, 4-エポキシシクロヘキシルメチル-3, 4-エポキシシクロヘキサカルボキシレート、ビス-(3, 4-エポキシシクロヘキシル) アジペートの如き脂環式エポキシ樹脂；トリグリシジルイソシアヌレート 10 の如きヘテロ環含有のエポキシ樹脂等の脂環式エポキシド；

【0066】(メチル) エピクロロヒドリンと、ビスフェノール A、ビスフェノール S、ビスフェノール F、それらのエチレンオキシド、プロピレンオキシド変性物などから合成されるエピクロロヒドリン変性ビスフェノール型のエポキシ樹脂；フェノールノボラック型エポキシ樹脂；クレゾールノボラック型エポキシ樹脂；ジシクロペンタジエンと各種フェノール類と反応させて得られる各種ジシクロペンタジエン変性フェノール樹脂のエポキシ化物；2, 2', 6, 6'-テトラメチルピフェノール 20 のエポキシ化物、フェニルグリシジルエーテルの如き芳香族エポキシド；

【0067】(ポリ) エチレングリコール、(ポリ) プロピレングリコール、(ポリ) ブチレングリコール、(ポリ) テトラメチレングリコール、ネオペンチルグリコールなどのグリコール類の(ポリ) グリシジルエーテル；グリコール類のアルキレンオキシド変性物の(ポリ) グリシジルエーテル；トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、グリセリン、ジグリセリン、エリスリトール、ペンタエリスリトール、ソルビトール、1, 4-ブタンジオール、1, 6-ヘキサジオールの如き脂肪族多価アルコールの(ポリ) グリシジルエーテル；脂肪族多価アルコールのアルキレンオキシド変性物の(ポリ) グリシジルエーテル、等のアルキレン型エポキシド；

【0068】アジピン酸、セバシン酸、マレイン酸、イタコン酸などのカルボン酸のグリシジルエステル、多価アルコールと多価カルボン酸とのポリエステルポリオール 30 のグリシジルエーテル；グリシジル(メタ) アクリレート、メチルグリシジル(メタ) アクリレートの共重合体；高級脂肪酸のグリシジルエステル、エポキシ化アマニ油、エポキシ化大豆油、エポキシ化ひまし油、エポキシ化ポリブタジエンの如き脂肪族エポキシ樹脂、などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0069】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な(ポリ) エーテル(メタ) アクリレート(A-4) としては、例えば、ブトキシエチル(メタ) アクリレート、ブトキシトリエチレングリコール(メタ) アクリレート、エピクロロヒドリン変性ブチル(メタ) アクリレート、ジシクロペンテニロキシエチル(メタ) ア

クリレート、2-エトキシエチル(メタ) アクリレート、エチルカルビトール(メタ) アクリレート、2-メトキシ(ポリ) エチレングリコール(メタ) アクリレート、メトキシ(ポリ) プロピレングリコール(メタ) アクリレート、ノニルフェノキシポリエチレングリコール(メタ) アクリレート、ノニルフェノキシポリプロピレングリコール(メタ) アクリレート、フェノキシヒドロキシプロピル(メタ) アクリレート、フェノキシ(ポリ) エチレングリコール(メタ) アクリレート、ポリエチレングリコールモノ(メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールモノ(メタ) アクリレート、ポリエチレングリコール/ポリプロピレングリコールモノ(メタ) アクリレートの如き単官能(ポリ) エーテル(メタ) アクリレート類；

【0070】ポリエチレングリコールジ(メタ) アクリレート、ポリプロピレングリコールジ(メタ) アクリレート、ポリブチレングリコールジ(メタ) アクリレート、ポリテトラメチレングリコールジ(メタ) アクリレートの如きアルキレングリコールジ(メタ) アクリレート類；エチレンオキシドとプロピレンオキシドの共重合体、プロピレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、エチレングリコールとテトラヒドロフランの共重合体、ポリイソプレングリコール、水添ポリイソプレングリコール、ポリブタジエングリコール、水添ポリブタジエングリコールの如き炭化水素系ポリオール類、ポリテトラメチレンヘキサグリセリルエーテル(ヘキサグリセリンのテトラヒドロフラン変性物) の如き多価水酸基化合物と、(メタ) アクリル酸から誘導される多官能(メタ) アクリレート類；ネオペンチルグリコール1モルに1モル以上のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド及び/又はテトラヒドロフランの如き環状エーテルを付加して得たジオールのジ(メタ) アクリレート；

【0071】ビスフェノール A、ビスフェノール F、ビスフェノール S の如きビスフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ(メタ) アクリレート；水添ビスフェノール A、水添ビスフェノール F、水添ビスフェノール S 等の水添ビスフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ(メタ) アクリレート；トリスフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ(メタ) アクリレート；水添トリスフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ(メタ) アクリレート；p, p'-ビフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ(メタ) アクリレート；水添ビフェノール類のアルキレンオキシド変性体のジ(メタ) アクリレート；p, p'-ジヒドロキシベンゾフェノン類のアルキレンオキシド変性体のジ(メタ) アクリレート；トリメチロールプロパン又はグリセリン1モルに1モル以上のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド及び/又はテトラヒドロフランの如き環状エーテル化合物を付加して得たトリオールのモ

ノ、ジ又はトリ（メタ）アクリレート；

【0072】ペンタエリスリトール又はジトリメチロールプロパン1モルに1モル以上のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド及び／又はテトラヒドロフランの如き環状エーテル化合物を付加して得たトリオールモノ、ジ、トリ又はテトラ（メタ）アクリレート；ジペンタエリスリトール1モルに1モル以上のエチレンオキシド、プロピレンオキシド、ブチレンオキシド及び／又はテトラヒドロフランの如き環状エーテル化合物を付加して得たトリオールモノ又はポリ（メタ）アクリレートのトリオール、テトラオール、ペンタオール、ヘキサオールの如き多価アルコールの単官能（ポリ）エーテル（メタ）アクリレート又は多官能（ポリ）エーテル（メタ）アクリレート類、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0073】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能なアルキル（メタ）アクリレート又はアルキレン（メタ）アクリレート（A-5）としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、ペンチル（メタ）アクリレート、イソペンチル（メタ）アクリレート、ネオペンチル（メタ）アクリレート、ヘキシル（メタ）アクリレート、ヘプチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシル（メタ）アクリレート、オクチル（メタ）アクリレート、イソオクチル（メタ）アクリレート、ノニル（メタ）アクリレート、デシル（メタ）アクリレート、ドデシル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ペンタデシル（メタ）アクリレート、ミリスチル（メタ）アクリレート、パルミチル（メタ）アクリレート、ステアシル（メタ）アクリレート、ネリル（メタ）アクリレート、ゲラニル（メタ）アクリレート、ファルネシル（メタ）アクリレート、ヘキサデシル（メタ）アクリレート、オクタデシル（メタ）アクリレート、ドコシル（メタ）アクリレート、トランス-2-ヘキセン（メタ）アクリレートの如き単官能（メタ）アクリレート類；

【0074】エチレングリコールジ（メタ）アクリレート、プロピレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 2-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 3-ブチレングリコールジ（メタ）アクリレート、1, 4-ブタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 6-ヘキサジオールジ（メタ）アクリレート、ネオペンチルグリコールジ（メタ）アクリレート、2-メチル-1, 8-オクタンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 9-ノナンジオールジ（メタ）アクリレート、1, 10-デカンジオールジ（メタ）アクリレートの炭化水素ジオールのジ（メタ）アクリレート類；

【0075】トリメチロールプロパンのモノ（メタ）ア

クリレート、ジ（メタ）アクリレート又はトリ（メタ）アクリレート（以下、ジ、トリ、テトラ等の多官能の総称として「ポリ」を用いる。）、グリセリンのモノ（メタ）アクリレート又はポリ（メタ）アクリレート、ペンタエリスリトールのモノ（メタ）アクリレート又はポリ（メタ）アクリレート、ジトリメチロールプロパンのモノ（メタ）アクリレート又はポリ（メタ）アクリレート、ジペンタエリスリトールのモノ（メタ）アクリレート又はポリ（メタ）アクリレートのトリオール、テトラオール、ヘキサオールの如き多価アルコールのモノ（メタ）アクリレート又はポリ（メタ）アクリレート類；

【0076】2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、3-クロロ-2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレートの如き水酸基含有（メタ）アクリレート類；2, 3-ジブロモプロピル（メタ）アクリレート、トリブロモフェニル（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性トリブロモフェニル（メタ）アクリレート、エチレンオキシド変性テトラブロモビスフェノールAジ（メタ）アクリレートの如き臭素原子を持つ（メタ）アクリレート；

【0077】トリフルオロエチル（メタ）アクリレート、ペンタフルオロプロピル（メタ）アクリレート、テトラフルオロプロピル（メタ）アクリレート、オクタフルオロペンチル（メタ）アクリレート、ドデカフルオロヘプチル（メタ）アクリレート、ヘキサデカフルオロニル（メタ）アクリレート、ヘキサフルオロブチル（メタ）アクリレート、3-パーフルオロブチル-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-パーフルオロヘキシル-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-パーフルオロオクチル-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-（パーフルオロ-5-メチルヘキシル）-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-（パーフルオロ-7-メチルオクチル）-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、3-（パーフルオロ-8-メチルデシル）-2-ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレートの如きフッ素原子を有する（メタ）アクリレート類、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0078】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な芳香環を有する（メタ）アクリレート（A-6）としては、例えば、フェニル（メタ）アクリレート、ベンジルアクリレートの如き単官能（メタ）アクリレート類；ビスフェノールAジアクリレート、ビスフェノールFジアクリレート、ビスフェノールSジアクリレートの如きジアクリレート類、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0079】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な脂環構造を有する（メタ）アクリレート（A-7）としては、例えば、シクロヘキシル（メタ）ア

リレート、シクロペンチル(メタ)アクリレート、シクロヘプチル(メタ)アクリレート、ビシクロヘプチル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、ビシクロペンチルジ(メタ)アクリレート、トリシクロデシル(メタ)アクリレート、ビシクロペンテニル(メタ)アクリレート、ノルボルニル(メタ)アクリレート、ビシクロオクチルル(メタ)アクリレート、トリシクロヘプチル(メタ)アクリレート、コレステロイド骨格置換(メタ)アクリレートの如き脂環構造を有する単官能(メタ)アクリレート類；水添ビスフェノールA、水添ビスフェノールF、水添ビスフェノールSの如き水添ビスフェノール類のジ(メタ)アクリレート、水添トリスフェノール類のジ(メタ)アクリレート、水添p、p'-ビフェノール類のジ(メタ)アクリレート；「カヤラッドR684」(日本化薬株式会社製)の如きジシクロペンタン系ジ(メタ)アクリレート、トリシクロデカンジメチロールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールフルオレンジヒドロキシ(メタ)アクリレートの如き環状構造を持つ多官能(メタ)アクリレート類；テトラヒドロフルフリル(メタ)アクリレート、モルフォリノエチル(メタ)アクリレートの如き構造中に酸素原子及び/又は窒素原子を有する脂環式アクリレート、などが挙げられるが、これに限定されるものではない。

【0080】また、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能なアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する化合物としては、上記した化合物の他に、例えば、(メタ)アクリル酸ポリマーとグリシジル(メタ)アクリレートとの反応物又はグリシジル(メタ)アクリレートポリマーと(メタ)アクリル酸との反応物の如きポリ(メタ)アクリル(メタ)アクリレート；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレートの如きアミノ基を有する(メタ)アクリレート；トリス(メタ)アクリロキシエチル)イソシアヌレートの如きイソシアヌル(メタ)アクリレート；ヘキサキス[(メタ)アクリロイルオキシエチル)シクロトリフォスファゼン]の如きフォスファゼン(メタ)アクリレート；ポリシロキサン骨格を有する(メタ)アクリレート；ポリブタジエン(メタ)アクリレート；メラミン(メタ)アクリレートなども使用可能である。これらのアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する化合物の中でも、一分子中に1~6個のアクリロイル基又はメタクリロイル基を有する化合物が好ましい。

【0081】次に、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能なビニルエーテル基を有する化合物を大別すると、(B-1)：他末端がハロゲン原子、水酸基又はアミノ基で置換されていても良いアルキルビニルエーテル、(B-2)：他末端がハロゲン原子、水酸基又はアミノ基で置換されていても良いシクロアルキルビニルエーテル、(B-3)：ビニルエーテル基がアルキレン基と結合し、さらに置換基を有していても良いアルキ

ル基、シクロアルキル基及び芳香族基から成る群から選ばれる少なくとも一つの基と、エーテル結合、ウレタン結合及びエステル結合から成る群から選ばれる少なくとも一つの結合を介して結合している構造を有するモノビニルエーテル、ジビニルエーテル及びポリビニルエーテル、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0082】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能なアルキルビニルエーテル(B-1)としては、例えば、メチルビニルエーテル、ヒドロキシメチルビニルエーテル、クロロメチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、2-クロロエチルビニルエーテル、ジエチルアミノエチルビニルエーテル、プロピルビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、3-クロロプロピルビニルエーテル、3-アミノプロピルビニルエーテル、イソプロピルビニルエーテル、ブチルビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、4-アミノブチルビニルエーテル、ペンチルビニルエーテル、イソペンチルビニルエーテル、ヘキシルビニルエーテル、1,6-ヘキサジオールモノビニルエーテル、ヘプチルビニルエーテル、2-エチルヘキシルビニルエーテル、オクチルビニルエーテル、イソオクチルビニルエーテル、ノニルビニルエーテル、イソノニルビニルエーテル、デシルビニルエーテル、イソデシルビニルエーテル、ドデシルビニルエーテル、イソドデシルビニルエーテル、トリデシルビニルエーテル、イソトリデシルビニルエーテル、ペンタデシルビニルエーテル、イソペンタデシルビニルエーテル、ヘキサデシルビニルエーテル、オクタデシルビニルエーテル、メチレングリコールジビニルエーテル、エチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールジビニルエーテル、1,4-ブタンジオールジビニルエーテル、1,6-ヘキサジオールジビニルエーテル、シクロヘキサジオールジビニルエーテル、トリメチロールプロパントリビニルエーテル、ペンタエリスリトールテトラビニルエーテル、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0083】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能なシクロアルキルビニルエーテル(B-2)としては、例えば、シクロプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシシクロプロピルビニルエーテル、2-クロロシクロプロピルビニルエーテル、シクロプロピルメチルビニルエーテル、シクロブチルビニルエーテル、3-ヒドロキシシクロブチルビニルエーテル、3-クロロシクロブチルビニルエーテル、シクロブチルメチルビニルエーテル、シクロペンチルビニルエーテル、3-ヒドロキシシクロペンチルビニルエーテル、3-クロロシクロペンチルビニルエーテル、シクロペンチルメチルビニルエ

ーテル、シクロヘキシルビニルエーテル、4-ヒドロキシシクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキシルメチルビニルエーテル、4-アミノシクロヘキシルビニルエーテル、シクロヘキサジオールモノビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールモノビニルエーテル、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテルなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0084】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能なビニルエーテル基がアルキレン基と結合し、さらに置換基を有していても良いアルキル基、シクロアルキル環及び芳香族環から成る群から選ばれる少なくとも一つと、エーテル結合、ウレタン結合及びエステル結合から成る群から選ばれる少なくとも一つの結合を介して結合している構造を有するモノビニルエーテル、ジビニルエーテル及びポリビニルエーテル (B-3) のうち、

【0085】(B-3-1) エーテル結合を有する化合物としては、例えば、エチレングリコールメチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ジエチレングリコールメチルビニルエーテル、ジエチレングリコールジビニルエーテル、トリエチレングリコールモノビニルエーテル、トリエチレングリコールメチルビニルエーテル、トリエチレングリコールジビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールメチルビニルエーテル、ポリエチレングリコールジビニルエーテル、プロピレングリコールメチルビニルエーテル、ジプロピレングリコールモノビニルエーテル、ジプロピレングリコールメチルビニルエーテル、ジプロピレングリコールジビニルエーテル、トリプロピレングリコールモノビニルエーテル、トリプロピレングリコールメチルビニルエーテル、トリプロピレングリコールジビニルエーテル、ポリプロピレングリコールモノビニルエーテル、ポリプロピレングリコールメチルビニルエーテル、ポリプロピレングリコールジビニルエーテル、

【0086】テトラメチレングリコールメチルビニルエーテル、ジ(テトラメチレングリコール)モノビニルエーテル、ジ(テトラメチレングリコール)メチルビニルエーテル、ジ(テトラメチレングリコール)ジビニルエーテル、トリ(テトラメチレングリコール)モノビニルエーテル、トリ(テトラメチレングリコール)メチルビニルエーテル、トリ(テトラメチレングリコール)ジビニルエーテル、ポリ(テトラメチレングリコール)モノビニルエーテル、ポリ(テトラメチレングリコール)メチルビニルエーテル、ポリ(テトラメチレングリコール)ジビニルエーテル、1,6-ヘキサジオールメチルビニルエーテル、ジ(ヘキサメチレングリコール)モノビニルエーテル、ジ(ヘキサメチレングリコール)メチルビニルエーテル、ジ(ヘキサメチレングリコール)ジビニルエーテル、トリ(ヘキサメチレングリコール)

モノビニルエーテル、トリ(ヘキサメチレングリコール)メチルビニルエーテル、トリ(ヘキサメチレングリコール)ジビニルエーテル、ポリ(ヘキサメチレングリコール)モノビニルエーテル、ポリ(ヘキサメチレングリコール)メチルビニルエーテル、ポリ(ヘキサメチレングリコール)ジビニルエーテル等が挙げられる。

【0087】上記(B-3)に分類されるビニルエーテル基を有する化合物のうち、(B-3-2)ウレタン結合を有する化合物は、(a)一分子中に少なくとも1個の水酸基を有する(ポリ)アルキレングリコールのモノビニルエーテルと(b)一分子中に少なくとも1個のイソシアネート基を有する化合物のウレタン化反応によって得ることができる。

【0088】これらのうち、一分子中に少なくとも1個の水酸基を有する(ポリ)アルキレングリコールのモノビニルエーテル(a)としては、例えば、2-ヒドロキシエチルビニルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ポリエチレングリコールモノビニルエーテル、3-ヒドロキシプロピルビニルエーテル、2-ヒドロキシ-2-メチルエチルビニルエーテル、ジプロピレングリコールモノビニルエーテル、ポリプロピレングリコールモノビニルエーテル、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル、1,6-ヘキサジオールモノビニルエーテル、などが挙げられる。

【0089】一方、一分子中に少なくとも1個のイソシアネート基を有する化合物(b)としては、例えば、m-イソプロベニル- α 、 α -ジメチルベンジルイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、m-フェニレンジイソシアネート、p-キシレンジイソシアネート、m-キシレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、2,6-トリレンジイソシアネート、4,4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、3,3'-ジメチルジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、3,3'-ジエチルジフェニル-4,4'-ジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネートの如き芳香族イソシアネート類、また、プロピルイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、水添キシレンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート、リジンジイソシアネートの如き脂肪族、脂環族のイソシアネート、などが挙げられる。

【0090】また、これらのイソシアネートモノマーの一種類以上の二量体、又は、三量体の如きポリイソシアネート原料も使用可能であり、更に上記イソシアネート化合物のうち一分子中に2個以上のイソシアネート基を有するものと各種アルコール類とのウレタン化反応によって得られるアダクト体も使用することができる。

【0091】このアダクト体で使用する各種アルコール類としては、一分子中に少なくとも1個の水酸基を持つ

ものが使用できる。その分子量に特に制限はないが、望ましくは平均分子量100,000以下のものである。そのようなアルコール類としては、例えば、メタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール、ブタノール、イソブタノール、エチレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,2-プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、1,9-ノナンジオール、1,10-デカンジオール、2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール、3-メチル-1,5-ペンタンジオール、ジクロロネオペンチルグリコール、ジプロモネオペンチルグリコール、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、シクロヘキサジメチロール、1,4-シクロヘキサジオール、スピログリコール、トリシクロデカンジメチロール、水添ビスフェノールA、エチレンオキシド付加ビスフェノールA、プロピレンオキシド付加ビスフェノールA、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、グリセリン、3-メチルペンタン-1,3,5-トリオール、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレート、などが挙げられる。

【0092】このアダクト体で使用するアルコール類としては、ポリエステルポリオール、ポリエーテルポリオール、ポリカーボネートポリオールなども使用できる。

【0093】これらのアルコール類は、単独で使用することもでき、2種以上を併用して使用することもできる。

【0094】アダクト体で使用するポリエステルポリオールとしては、上述のポリオール成分とカルボン酸との反応によって得られるポリエステルポリオールも使用可能である。カルボン酸としては、公知慣用の各種のカルボン酸、又はそれらの酸無水物が使用できる。そのようなカルボン酸としては、例えば、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘット酸、ハイミック酸、クロレンジック酸、ダイマー酸、アジピン酸、こはく酸、アルケニルこはく酸、セバチン酸、アゼライン酸、2,2,4-トリメチルアジピン酸、1,4-シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、2-ナトリウムスルホテレフタル酸、2-カリウムスルホテレフタル酸、イソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸のジメチル-ないしはジエチルエステルの如き5-ナトリウムスルホイソフタル酸のジ-低級アルキルエステル類、オルソフタル酸、4-スルホフタル酸、1,10-デカメチレンジカルボン酸、ムコン酸、しゅう酸、マロン酸、グルタル酸、トリメリット酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラプロモフタル酸、メチルシクロヘキサトリ

カルボン酸もしくはピロメリット酸、又はこれらの酸無水物やメタノール、エタノールの如きアルコールとのエステル化合物、などが挙げられる。また、ε-カプロラクトンと上述のポリオール成分との開環反応によって得られるラクトンポリオールも使用可能である。

【0095】アダクト体で使用するポリエーテルポリオールとしては、公知慣用のものが使用できる。そのようなポリエーテルポリオールとしては、例えば、ポリテトラメチレングリコール、プロピレンオキシド変性ポリテトラメチレングリコール、エチレンオキシド変性ポリテトラメチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリエチレングリコールの如きエーテルグリコール、3官能以上のポリオールを開始剤として環状エーテルを開環重合してできるポリエーテルポリオール、などが挙げられるが、ここに例示のものに限定されるものではない。

【0096】アダクト体で使用するポリカーボネートポリオールは、(c)カーボネートと(d)各種ポリオールとのエステル交換反応によって得ることができる。ここで用いることができるカーボネート(c)としては、例えば、ジフェニルカーボネート、ビスクロロフェニルカーボネート、ジナフチルカーボネート、フェニルトリル-カーボネート、フェニルクロロフェニル-カーボネートもしくは2-トリル-4-トリル-カーボネート；ジメチルカーボネートもしくはジエチルカーボネートのようなジアリール-ないしはジアルキルカーボネート等が挙げられるが、これらに限定されるものではない。また、ここで用いることができるポリオール(d)としては、上掲のアルコール、ポリオール、ポリエステルポリオール又はポリエーテルポリオール等が挙げられる。

【0097】上記(B-3)に分類されるビニルエーテル基を有する化合物のうち、(B-3-3)エステル結合を有する化合物は、(e)一分子中に少なくとも1個の水酸基を有するアルキレングリコールのモノビニルエーテルと(f)一分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する化合物のエステル化反応によって得ることができる。

【0098】一分子中に少なくとも1個の水酸基を有するアルキレングリコールのモノビニルエーテル(e)としては、上記のウレタン結合を有する化合物の(a)成分として上述したようなものが挙げられる。

【0099】一分子中に少なくとも1個のカルボキシル基を有する化合物(f)としては、公知のカルボン酸及びその酸無水物を用いることができる。このような化合物としては、例えば、ギ酸、酢酸、プロピオン酸、吉草酸、安息香酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、テトラヒドロフタル酸、ヘット酸、ハイミック酸、クロレンジック酸、ダイマー酸、アジピン酸、こはく酸、アルケニルこはく酸、セバチン酸、アゼ

ライン酸、2, 2, 4-トリメチルアジピン酸、1, 4-シクロヘキサジカルボン酸、テレフタル酸、2-ナトリウムスルホテレフタル酸、2-カリウムスルホテレフタル酸、イソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸、5-カリウムスルホイソフタル酸；5-ナトリウムスルホイソフタル酸のジメチル-ないしはジエチルエステル、の如き5-ナトリウムスルホイソフタル酸のジ-低級アルキルエステル類、オルソフタル酸、4-スルホフタル酸、1, 10-デカメチレンジカルボン酸、ムコン酸、しゅう酸、マロン酸、グルタル酸、トリメリット酸、ヘキサヒドロフタル酸、テトラプロモフタル酸、メチルシクロヘキセントリカルボン酸もしくはピロメリット酸、又はこれらの酸無水物、などが挙げられる。更に、これらのカルボン酸のうち、一分子中に2個以上のカルボキシル基を有する化合物と上記のウレタン結合を有する化合物の (b) 成分として挙げたイソシアネートのアダクト体として用いた各種アルコール類との反応によって得られるカルボン酸を用いることもできる。

【0100】また、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な前記一般式 (1) で表わされるマレイミド誘導体以外のマレイミド誘導体としては、例えば、N-メチルマレイミド、N-エチルマレイミド、N-プロピルマレイミド、N-n-ブチルマレイミド、N-tert-ブチルマレイミド、N-ペンチルマレイミド、N-ヘキシルマレイミド、N-ラウリルマレイミド、2-マレイミドエチル-エチルカーボネート、2-マレイミドエチル-イソプロピルカーボネート、N-エチル- (2-マレイミドエチル) カーバメートの如き単官能脂肪族マレイミド類；N-シクロヘキシルマレイミドの如き脂環式単官能マレイミド類；N-フェニルマレイミド、N-2-メチルフェニルマレイミド、N-2-エチルフェニルマレイミド、N- (2, 6-ジエチルフェニル) マレイミド、N-2-クロロフェニルマレイミド、N- (4-ヒドロキシフェニル) マレイミドの如き芳香族単官能マレイミド類；

【0101】N, N'-メチレンビスマレイミド、N, N'-エチレンビスマレイミド、N, N'-トリメチレンビスマレイミド、N, N'-ヘキサメチレンビスマレイミド、N, N'-ドデカメチレンビスマレイミド、ポリプロピレングリコール-ビス (3-マレイミドプロピル) エーテル、テトラエチレングリコール-ビス (3-マレイミドプロピル) エーテル、ビス (2-マレイミドエチル) カーボネートの如き脂肪族ビスマレイミド類；1, 4-ジマレイミドシクロヘキサン、イソホロンビスウレタンビス (N-エチルマレイミド) の如き脂環式ビスマレイミド；

【0102】N, N'- (4, 4'-ジフェニルメタン) ビスマレイミド、N, N'- (4, 4'-ジフェニルオキシ) ビスマレイミド、N, N'-p-フェニレン

ビスマレイミド、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、N, N'-2, 4-トリレンビスマレイミド、N, N'-2, 6-トリレンビスマレイミド、N, N'- (4, 4'-ビス (3, 5-ジメチルフェニル) メタン) ビスマレイミド、N, N'- (4, 4'-ビス (3, 5-ジエチルフェニル) メタン) ビスマレイミドの如き芳香族ビスマレイミド類；マレイミド酢酸とポリテトラメチレングリコールとをエステル化して得られるマレイミド誘導体、マレイミドカブロン酸とペンタエリスリトールのテトラ (エチレンオキシド) 変性物とをエステル化して得られるマレイミド誘導体の如きカルボキシマレイミド誘導体と種々の (ポリ) オールとをエステル化して得られる (ポリ) エステル (ポリ) マレイミド誘導体、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0103】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な (メタ) アクリルアミド誘導体としては、例えば、N-イソプロピル (メタ) アクリルアミドの如き単官能 (メタ) アクリルアミド類；メチレンビス (メタ) アクリルアミドの如き多官能 (メタ) アクリルアミド類、などが挙げられる。

【0104】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能なカルボン酸ビニル誘導体としては、例えば、酢酸ビニル、ケイ皮酸ビニル、などが挙げられる。また、スチレン誘導体としては、例えば、スチレン、ジビニルスチレン、などが挙げられる。

【0105】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な不飽和ポリエステルとしては、例えば、ジメチルマレート、ジエチルマレートの如きマレイン酸エステル類；ジメチルフマレート、ジエチルフマレートの如きフマル酸エステル類；マレイン酸、フマル酸の如き多価不飽和カルボン酸と多価アルコールとのエステル化反応物が挙げられる。

【0106】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な硬化性化合物は、上記した化合物に限定されるものではなく、一般式 (1) で表わされるマレイミド誘導体のマレイミド基と共重合性を有する化合物であれば、その1種類又は複数種の化合物を、特に制限なく、併用することができる。

【0107】本発明の一般式 (1) で表わされるマレイミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物に、一般式 (1) で表わされるマレイミド誘導体以外のマレイミド基と共重合性を有する化合物を併用する場合、併用割合に特に制限はないが、硬化性組成物全重量の95重量%以下が好ましく、90重量%以下が特に好ましい推奨される。

【0108】本発明の一般式 (1) で表わされるマレイミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物に、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を有する化合物を併用する場合、併用割合には特に制限

がないが、アクリロイルオキシ基又はメタクリロイルオキシ基を有する化合物 100 重量部に対して、一般式 (1) で表わされるマレイミド誘導体を 5 重量部以上となる割合で用いることが好ましく、20 重量部以上となる割合で用いることが、硬化速度の点から特に好ましい。

【0109】本発明の一般式 (1) で表わされるマレイミド誘導体を含有する活性エネルギー線硬化性組成物に、ビニルエーテル基を有する化合物を併用する場合、併用割合には特に制限がないが、ビニルエーテル基を有する化合物 100 重量部に対して、一般式 (1) で表わされるマレイミド誘導体を 5 重量部以上となる割合で用いることが好ましく、ビニルエーテル基 1 当量に対してマレイミド基が 1 当量となる割合で用いることが、硬化速度及び硬化膜特性の点から特に好ましい。

【0110】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、200～400nm に固有の分光感度を有しており、光重合開始剤不存在下に、波長 180～500nm の紫外線又は可視光線を照射することによって重合させることを特徴とする。とりわけ、254nm、308nm、313nm、365nm の波長の光が、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物の硬化に有効である。また、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、紫外線以外のエネルギー線の照射によって、あるいは熱によっても硬化させることができる。さらに、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、空气中及び／又は不活性ガス中のいずれにおいても硬化させることができる。

【0111】波長 180～500nm の紫外線又は可視光線の光発生源としては、例えば、低圧水銀ランプ、高圧水銀ランプ、超高圧水銀ランプ、メタルハライドランプ、ケミカルランプ、ブラックライトランプ、水銀-キセノンランプ、エキシマーランプ、ショートアーク灯、ヘリウム・カドミウムレーザー、アルゴンレーザー、エキシマーレーザー、太陽光が挙げられる。

【0112】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、光開始剤の不存在下に、紫外線又は可視光線の照射により硬化するが、硬化反応をより効率的に行なうために、公知慣用の光重合開始剤を添加して硬化させることもできる。光重合開始剤としては、分子内結合開裂型と分子内水素引き抜き型の 2 種に大別できる。

【0113】分子内結合開裂型の光重合開始剤としては、例えば、ジエトキシアセトフェノン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、ベンジルジメチルケタール、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、4-(2-ヒドロキシエトキシ)フェニル-(2-ヒドロキシ-2-プロピル)ケトン、1-ヒドロキシシクロヘキシル-フェニルケトン、2-メチル-2-モルホリノ(4-チオメチルフェニル)プロパン-1-オン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モ

ルホリノフェニル)-プロパノンの如きアセトフェノン系；ベンゾイン、ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテルの如きベンゾイン類；2, 4, 6-トリメチルベンゾインジフェニルホスフィンオキシドの如きアシルホスフィンオキシド系；ベンジル、メチルフェニルグリオキシエステル、などが挙げられる。

【0114】一方、分子内水素引き抜き型の光重合開始剤としては、例えば、ベンゾフェノン、o-ベンゾイル安息香酸メチル-4-フェニルベンゾフェノン、4, 4'-ジクロロベンゾフェノン、ヒドロキシベンゾフェノン、4-ベンゾイル-4'-メチル-ジフェニルサルファイド、アクリル化ベンゾフェノン、3, 3', 4, 4'-テトラ(t-ブチルペルオキシカルボニル)ベンゾフェノン、3, 3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノンの如きベンゾフェノン系；2-イソプロピルチオキサントン、2, 4-ジメチルチオキサントン、2, 4-ジエチルチオキサントン、2, 4-ジクロロチオキサントンの如きチオキサントン系；ミヒラケトン、4, 4'-ジエチルアミノベンゾフェノンの如きアミノベンゾフェノン系；10-ブチル-2-クロロアクリドン、2-エチルアンスラキノン、9, 10-フェナンスレンキノン、カンファーキノン、などが挙げられる。

【0115】光重合開始剤を使用する場合の配合量は、活性エネルギー線硬化性組成物の 0.01～10.00 重量%の範囲が好ましい。

【0116】また、本発明で得られる活性エネルギー線硬化性組成物は、光開始剤の不存在下に紫外線又は可視光線の照射により硬化するが、硬化反応をより効率的に行なうために、光増感剤を併用することができる。

【0117】そのような光増感剤としては、例えば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミン、4-ジメチルアミノ安息香酸メチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、安息香酸(2-ジメチルアミノ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(n-ブトキシ)エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸2-エチルヘキシル等のアミン類が挙げられる。

【0118】光増感剤を使用する場合の配合量は、活性エネルギー線硬化性組成物中 0.01～10.00 重量%の範囲が好ましい。

【0119】さらに、本発明で得られる活性エネルギー線硬化性組成物は、用途に応じて、非反応性化合物、無機充填剤、有機充填剤、カップリング剤、粘着付与剤、消泡剤、レベリング剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、顔料、染料等を適宜使用することができる。

【0120】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な非反応性化合物としては、反応性の低い、あるいは反応性の無い液状もしくは固体状のオリゴマーや樹脂であり、(メタ)アクリル酸アルキル共重合体、エ

ポキシ樹脂、液状ポリブタジエン、液状ポリブタジエン誘導体、液状クロロブレン、液状ポリペンタジエン、ジシクロペンタジエン誘導体、飽和ポリエステルオリゴマー、ポリエーテルオリゴマー、液状ポリアミド、ポリイソシアネートオリゴマー、キシレン樹脂、ケトン樹脂、石油樹脂、ロジン樹脂、フッ素系オリゴマー、シリコン系オリゴマー、ポリサルファイド系オリゴマーなどが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0121】無機充填剤及び有機充填剤は、一般的に、強度、クッション性、滑り性等の機械的特性の向上のために用いられる。

【0122】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な無機充填剤としては、公知慣用のもの、例えば、二酸化珪素、酸化珪素、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、炭酸マグネシウム、酸化マグネシウム、タルク、カオリンクレー、焼成クレー、酸化亜鉛、硫酸亜鉛、水酸化アルミニウム、酸化アルミニウム、ガラス、雲母、硫酸バリウム、アルミナホワイト、ゼオライト、シリカバルーン、ガラスバルーン、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの無機充填剤には、シランカップリング剤、チタネート系カップリング剤、アルミニウム系カップリング剤、ジルコネート系カップリング剤などを添加、反応させるなどの方法により、ハロゲン基、エポキシ基、水酸基、チオール基の官能基を持たせることもできる。

【0123】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な有機充填剤としては、公知慣用の、例えば、ベンゾグアナミン樹脂、シリコーン樹脂、低密度ポリエチレン、高密度ポリエチレン、ポリオレフィン樹脂、エチレン・アクリル酸共重合体、ポリスチレン、架橋ポリスチレン、ポリジビニルベンゼン、スチレン・ジビニルベンゼン共重合体、アクリル共重合体、架橋アクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、塩化ビニリデン樹脂、フッ素樹脂、ナイロン12、ナイロン11、ナイロン6/66、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリイミド樹脂、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。これらの有機充填剤には、上述の樹脂にハロゲン基、エポキシ基、水酸基、チオール基等の官能基を持たせることもできる。

【0124】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能なカップリング剤としては、公知慣用のものであれば特に制限はないが、例えば、γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン又はγ-クロロプロピルトリメトキシシランの如きシランカップリング剤；テトラ（2，2-ジアリルオキシメチル-1-ブチル）ビス（ジトリデシル）ホスファイトチタネート、ビス（ジオクチルバイロホスフェート）エチレンチタネートの如きチタネート系カップリング剤；アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレート等の如きアルミニウム系カップリング剤；アセチルアセトン・ジルコニウム錯体の如き

ジルコニウム系カップリング剤、などが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0125】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物に併用可能な粘着付与剤、消泡剤、レベリング剤、可塑剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、難燃剤、顔料及び染料は、公知慣用のものであれば如何なるものも、その硬化性、樹脂特性を損なわない範囲で、特に制限無く使用することができる。

【0126】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物を得るには、上記した各成分を混合すればよく、混合の順序や方法は特に限定されない。

【0127】また、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、実質的には溶剤を必要としないが、例えば、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンの如きケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチルの如き酢酸エステル類、ベンゼン、トルエン、キシレンの如き芳香族炭化水素などその他の一般によく用いられる有機溶剤によって本発明の活性エネルギー線硬化性組成物を希釈して使用することも可能である。

【0128】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、インキ、アルミニウム、鉄、銅等の金属、塩化ビニル、アクリル、ポリカーボネート、ポリエチレンテレフタレート、アクリロニトリルブタジエンスチレン共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレンの如きプラスチック、ガラスの如きセラミックス、木材、紙、印刷紙、繊維などの各種コーティング材として、表面処理剤、バインダー、プラスチック材料、成形材料、積層板、接着剤、粘着剤などの用途に有用である。

【0129】本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、光重合の際に、光重合開始剤を併用することなく硬化塗膜などを形成できる。従って、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物を使用することにより、従来の光重合開始剤が原因で発生していた硬化時の悪臭、硬化塗膜の黄変、悪臭がなく、且つ硬化塗膜からの溶出物量を低下させることができるため、とりわけ、消費者が直接、手に触れる、平凸版インキ、フレキソインキ、グラビアインキ、スクリーンインキなどのインキ分野、ツヤニス分野、紙塗工剤分野、木工用塗料分野、飲料缶用塗工剤又は印刷インキ分野、軟包装フィルム塗工剤、印刷インキ又はラミネート用接着剤分野、ラベル用塗工剤、印刷インキ又は粘着剤、感熱紙、感熱フィルム用塗工剤又は印刷インキ、食品包装材料用塗工剤、印刷インキ、接着剤、粘着剤又はバインダー分野などの用途に有用である。

【0130】

【実施例】以下、実施例及び比較例を用いて本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、これらの実施例の範囲に限定されるものではない。

【0131】（合成例1）滴下ロート、冷却管及び攪拌機を備えた容量1Lの3つ口フラスコに、6-アミノカ

ブロン酸 65.5 g 及び酢酸 400 ml を仕込み、室温にて攪拌しながら、無水マレイン酸 49.0 g 及び酢酸 300 ml からなる溶液を滴下ロートから 2 時間かけて滴下した。滴下終了後、更に 1 時間攪拌を続けた後、反応を終了させた。生じた沈殿をろ取し、メタノールから再結晶させて N-カブロン酸マレアミン酸 111 g を得た。

【0132】次に、ディーンスターク型分留器及び攪拌機を備えた容量 1 L の 3 つ口フラスコに、N-カブロン酸マレアミン酸 45.8 g、トリエチルアミン 40.4 g 及びトルエン 500 ml を仕込み、生成する水を除去しながら 1 時間、還流温度で反応を続けた。反応混合物からトルエンを留去して得た残留物に、0.1 N 塩酸を加えて pH 2 に調整した後、酢酸エチル 100 ml で 3 回抽出した。有機相を分離し、硫酸マグネシウムを加えて乾燥させた後、酢酸エチルを減圧留去して得た粗生成物を水から再結晶させてマレイミドカブロン酸の淡黄色結晶 19 g を得た。

【0133】<マレイミドカブロン酸の物性値>

¹H NMR (核磁気共鳴スペクトル) (400 MHz, ジメチルスルホキシド (DMSO)-d₆) : 12.1 ppm (s, 1H, COOH)、7.0 ppm (s, 2H, -C=C-), 3.4 ppm (t, 2H, -CH₂-), 2.1 ppm (t, 2H, -CH₂-), 1.5 ppm (m, 6H, -CH₂CH₂CH₂-)

【0134】IR (赤外線吸収スペクトル) : 3170 cm⁻¹ (-COOH)、1710 cm⁻¹ (C=O)、830 cm⁻¹、696 cm⁻¹ (-C=C-)

【0135】元素分析 (CHN) :

計算値 : C 56.8%、H 6.16%、N 6.30%

分析値 : C 56.8%、H 6.20%、N 6.50%

【0136】(合成例 2) 冷却管及び攪拌子を備えた容量 100 ml のナス型フラスコに、36% ホルムアルデヒド水溶液 33.3 g 及びマレイミド 19.4 g を仕込み、100℃ で 1 時間還流した。反応終了後、反応混合物を約 25 ml に濃縮することによって生成した沈殿物をろ別した。沈殿物を約 120 ml の 2-プロパノールから再結晶させて N-ヒドロキシメチルマレイミドの白色結晶 14.2 g を得た。

【0137】<N-ヒドロキシメチルマレイミドの物性値>

¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) : 6.7 ppm (s, 2H, -HC=CH-), 6.2 ppm (t, 1H, -OH), 4.8 ppm (d, 2H, -CH₂-)

【0138】IR : 3390 cm⁻¹ (OH)、1708 cm⁻¹ (C=O)、696 cm⁻¹ (-CH=CH-)

【0139】元素分析 (CHN) :

計算値 : C 47.2%、H 3.94%、N 11.0%

分析値 : C 47.1%、H 3.85%、N 10.8%

【0140】(合成例 3) 無水マレイン酸 49 g、エタ

ノールアミン 30.5 g をそれぞれ 150 ml のアセトンに溶解し、滴下ロート、冷却管及び攪拌機を備えた容量 1 L の 3 つ口フラスコに 2 つの滴下ロートから等量ずつ滴下し、氷冷下に攪拌した。滴下は 5 時間かけ、ついで 2 時間攪拌した。反応終了後、アセトンを減圧留去し、残留物を酢酸エチルで再結晶してヒドロキシエチルマレイアミド酸 48 g を得た。

【0141】次に、冷却管及び攪拌機を備えた容量 1 L の 3 つ口フラスコに、ヒドロキシエチルマレイアミド酸 31.6 g、無水酢酸 204 g、酢酸ナトリウム 10 g を加え、60℃ で 5 時間攪拌した。反応終了後、酢酸及び無水酢酸を減圧留去し、残査をクロロホルムで抽出した。抽出液を濃縮して析出した結晶を濾集した。

【0142】さらに、冷却管及び攪拌機を備えた容量 1 L の 3 つ口フラスコに、上記の結晶 18.3 g、メタノール 250 ml、p-トルエンスルホン酸・1 水和物を加え、8 時間還流した。反応終了後、メタノールを減圧留去し、残査を希アルカリアルコールで洗浄した。乾燥後、トルエンで再結晶して N-ヒドロキシエチルマレイミドの白色結晶 18.3 g を得た。

【0143】<N-ヒドロキシエチルマレイミドの物性値>

¹H NMR (300 MHz, DMSO-d₆) : 7.0 ppm (s, 2H, -HC=CH-), 4.8 ppm (t, 1H, -OH), 3.5 ppm (m, 4H, -CH₂-)

【0144】IR : 3390 cm⁻¹ (OH)、1708 cm⁻¹ (C=O)、696 cm⁻¹ (-CH=CH-)

【0145】元素分析 (CHN) :

計算値 : C 51.1%、H 4.96%、N 9.93%

分析値 : C 50.9%、H 4.98%、N 9.75%

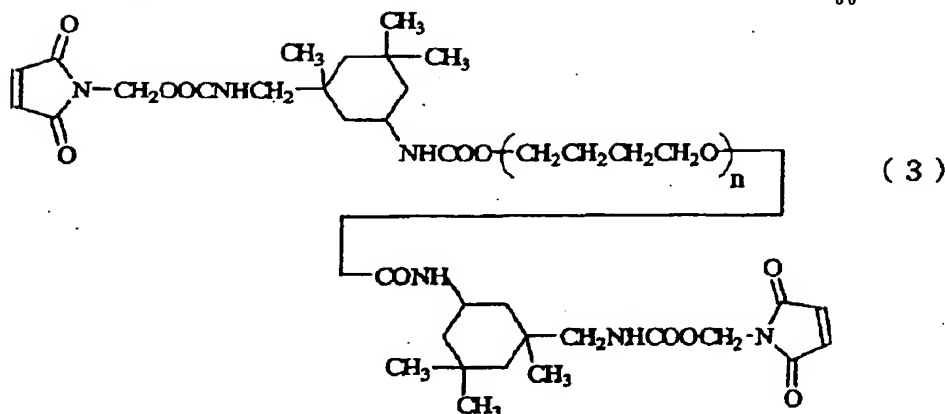
【0146】(合成例 4) 滴下ロート、冷却管及び攪拌機を備えた容量 300 ml の 4 つ口フラスコに、イソホロンジイソシアネート 8.9 g、ジブチルチンジラウレート 0.03 g、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール 0.06 g 及びメチルエチルケトン 10 ml を仕込み、窒素気流下 60℃ にて攪拌しながら、重量平均分子量 1,000 のテトラメチレングリコール (保土谷化学株式会社製の「PTGL1000」、ゲル・パーミエーション・クロマトグラフィー (以下、GPC と略記する) によるポリスチレン換算値 : 数平均分子量 2,100、重量平均分子量 5,000) 20 g を滴下ロートから 1 時間かけて滴下した。NCO% が理論値 (5.40%) に達した後、窒素気流下、同温度にて参考例 3 で得た N-ヒドロキシメチルマレイミド 5.1 g を 1 時間かけて加え、3 時間後、IR でイソシアネート由来の 2,250 cm⁻¹ の吸収がなくなったことを確認した上で、反応を終了した。反応混合物を濃縮して式 (3)

【0147】

【化 6】

35

36



【0148】で表わされるマレイミド誘導体Aの淡黄色液体28gを得た。

【0149】＜マレイミド誘導体Aの物性値＞

IR: 1724 cm⁻¹ (C=O)、830 cm⁻¹、696 cm⁻¹ (C=C)

【0150】¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 6.8 ppm (s, 4H, -CH=CH-), 5.5 ppm [s, 4H, -NH (C=O) O-CH₂-N], 4.0 ppm [m, 4H, - (C=O) -O-CH₂-], 3.4 ppm (m, -O-CH₂-), 1.5~1.7 ppm (m, -CH₂-), 0.8~1.1 ppm (m, CH₃)

【0151】¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): 169 ppm [N- (C=O)], 155 ppm [NH- (C=O) O], 135 ppm (-CH=CH-), 69.1

~70.8 ppm (-O-CH₂-)

【0152】元素分析 (CHN):

計算値; C 64.1%, H 8.91%, N 5.30%

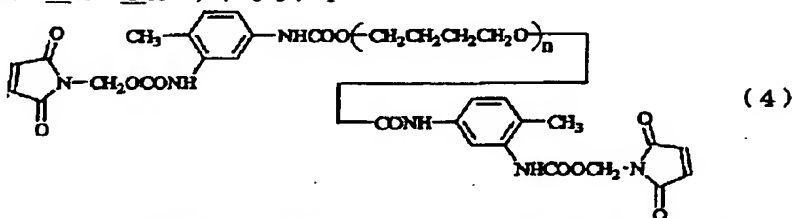
分析値; C 62.5%, H 9.26%, N 4.96%

【0153】GPCによる分子量分布分析結果 (ポリスチレン換算): 数平均分子量 3,400、重量平均分子量 8,100

【0154】(合成例5) 合成例4において、イソホロンジイソシアネート8.9gに代えて、2,4-トリレンジイソシアネート7.0gを用いた以外は、合成例4と同様にして、式(4)

【0155】

【化7】



【0156】で表わされるマレイミド誘導体Bの淡黄色液体25gを得た。

【0157】＜マレイミド誘導体Bの物性値＞

IR: 1724 cm⁻¹ (C=O)、830 cm⁻¹、696 cm⁻¹ (C=C)

【0158】¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): 7.2 ppm (d, 2H, Ph), 7.1 ppm (s, 2H, Ph), 7.0 ppm (d, 2H, Ph), 6.8 ppm (s, 4H, -CH=CH-), 5.5 ppm [s, 4H, -NH (C=O) O-CH₂-N], 4.0 ppm (m, 4H, -O-CH₂-), 2.2 ppm (s, 6H, -CH₃), 1.5~1.7 ppm (m, 4H, -CH₂-)

【0159】¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): 169 ppm [N- (C=O)], 158 ppm [NH- (C=O) O], 115~138 ppm (芳香環炭素), 135 ppm (-CH=CH-), 69.1~70.8 ppm (-O-CH₂-)

【0160】GPCによる分子量分布分析結果 (ポリス

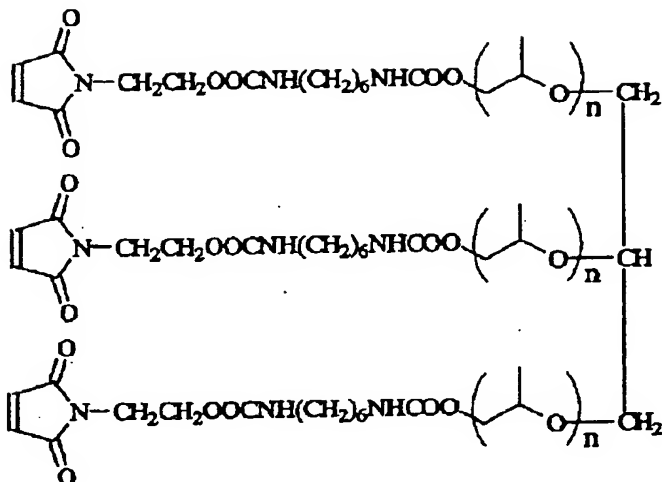
チレン換算): 数平均分子量 2,900、重量平均分子量 6,400

【0161】(合成例6) 冷却管及び攪拌機を備えた容量300mlの4つ口フラスコに、ヘキサメチレンジイソシアネート9.4g、ジブチルチンジラウレート0.03g、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール0.06g及びメチルエチルケトン10mlを仕込み、窒素気流下45℃にて攪拌しながら、合成例3で得たN-ヒドロキシエチルマレイミド8.5gを1時間かけて徐々に添加した。NCO%が理論値(14.2%)に達した後、窒素気流下60℃にて数平均分子量1,000のグリセリンのプロピレングリコール変性物(三洋化成株式会社製の「サンニックスGP1000」、GPCによるポリスチレン換算値: 数平均分子量 2,100、重量平均分子量 2,100)20gを2時間かけて加え、3時間後、IRでイソシアネート由来の2,250 cm⁻¹の吸収がなくなったことを確認した上で、反応を終了した。反応混合物を濃縮して式(5)

【0162】

37

【化8】



(5)

【0163】で表わされるマレイミド誘導体Cの透明粘稠液体19gを得た。

【0164】＜マレイミド誘導体Cの物性値＞

IR: 1710 cm⁻¹、1727 cm⁻¹ (C=O)、829 cm⁻¹、696 cm⁻¹ (C=C)

【0165】¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃):

6.7 ppm (s, 6H, -CH=CH-), 4.9 ppm (t, 6H, N-CH₂-), 4.2 ppm, 3.8 ppm [m, -(C=O)-O-CH₂-], 3.4~3.6 ppm (m, -O-CH₂-), 1.4~1.7 ppm, 1.1 ppm (m, -CH₂-, -CH₃),

【0166】¹³C-NMR (75 MHz, CDCl₃): 169 ppm [N-(C=O)], 156 ppm [NH-(C=O)O], 134 ppm (-CH=CH-), 69.5~71.1 ppm (-O-CH₂-), 36.5, 33.0, 33.0 ppm (N-CH₂), 17.0~27.8 ppm (-CH₂-)

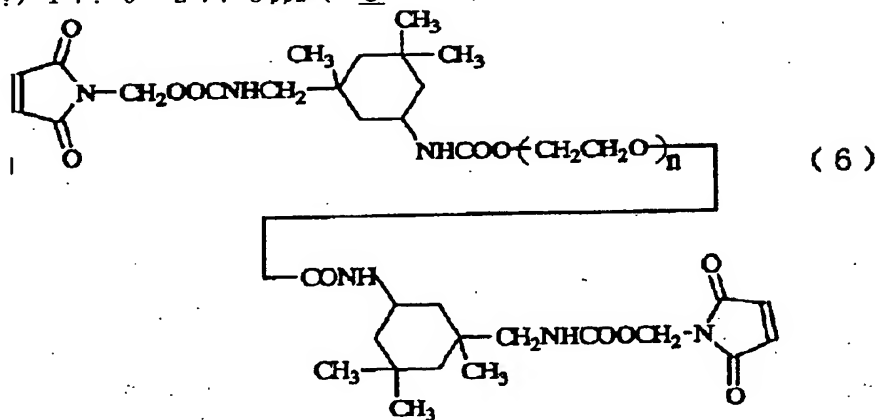
H₂-, -CH₃)

【0167】GPCによる分子量分布分析結果 (ポリスチレン換算): 数平均分子量7,900、重量平均分子量12,000

20 【0168】(合成例7) 合成例4において、重量平均分子量1,000のテトラメチレングリコール (保土谷化学株式会社製の「PTGL1000」、GPCによるポリスチレン換算値: 数平均分子量2,100、重量平均分子量5,000) 20gに代えて、重量平均分子量600のポリエチレングリコール (関東化学株式会社製、GPCによるポリスチレン換算値: 数平均分子量655、重量平均分子量686) 12.0gを用いた以外は、合成例4と同様にして、式(6)

【0169】

【化9】



(6)

【0170】で表わされるマレイミド誘導体Dの淡黄色液体25gを得た。

【0171】＜マレイミド誘導体Dの物性値＞

IR: 1724 cm⁻¹ (C=O)、830 cm⁻¹、696 cm⁻¹ (C=C)

【0172】¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃):

6.8 ppm (s, 4H, -CH=CH-), 5.5 ppm

[s, 4H, -NH(C=O)-O-CH₂-N], 4.2 ppm [m, 4H, -(C=O)-O-CH₂-], 3.7 ppm (m, -O-CH₂-), 1.1 ppm (m, -CH₂-, -CH₃), 0.9 ppm (m, CH₃).

【0173】¹³C-NMR (100 MHz, CDCl₃): 169 ppm [N-(C=O)], 155 ppm [NH-(C=O)O], 135 ppm (-CH=CH-), 69.6 ppm

pm, 70. 6 ppm ($-\text{O}-\text{CH}_2-$) 23. 2~36. 3 ppm ($-\text{CH}_2-$), 14. 2 ppm ($-\text{CH}_3$)

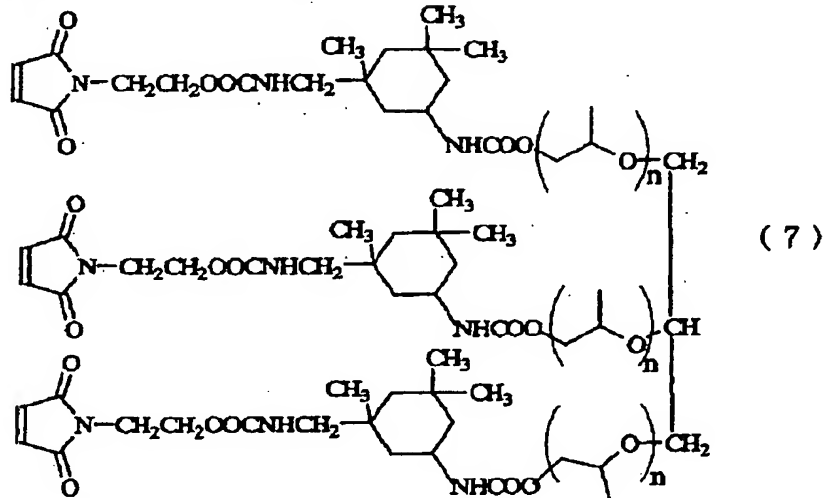
【0174】GPCによる分子量分布分析結果(ポリスチレン換算): 数平均分子量1, 980、重量平均分子量2, 360

【0175】(合成例8) 合成例4において、数平均分子量1, 000のポリテトラメチレングリコール20gに代えて、数平均分子量1, 000のグリセリンのプロ

ピレングリコール変性物(三洋化成株式会社製の「サンニックスGP1000」、GPCによるポリスチレン換算値: 数平均分子量2, 100、重量平均分子量2, 100)13. 3gを、N-ヒドロキシメチルマレイミド5. 1gに代えてヒドロキシエチルマレイミド5. 6g用いた以外は、合成例4と同様にして、式(7)

【0176】

【化10】



【0177】で表わされるマレイミド誘導体Eの透明粘稠液体26gを得た。

【0178】<マレイミド誘導体Eの物性値>

IR: 1708 cm^{-1} 、1729 cm^{-1} ($\text{C}=\text{O}$)、829 cm^{-1} 、696 cm^{-1} ($\text{C}=\text{C}$)

【0179】 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3):

6. 7 ppm (s, 6H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 5. 0 ppm (t, 6H, $\text{N}-\text{CH}_2$), 4. 2 ppm, 3. 8 ppm [m, 6H, $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$], 3. 4~3. 6 ppm (m, $-\text{O}-\text{CH}_2-$) 0. 9~1. 3 ppm (m, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$),

【0180】 $^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, CDCl_3): 169 ppm [$\text{N}-\text{C}(=\text{O})$], 156 ppm [$\text{NH}-\text{C}(=\text{O})\text{O}$], 134 ppm ($-\text{CH}=\text{CH}-$), 69. 1~70. 7 ppm ($-\text{O}-\text{CH}_2-$) 36. 5, 31. 8 ppm ($\text{N}-\text{CH}_2$) 18. 3~28. 3 ppm ($-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$)

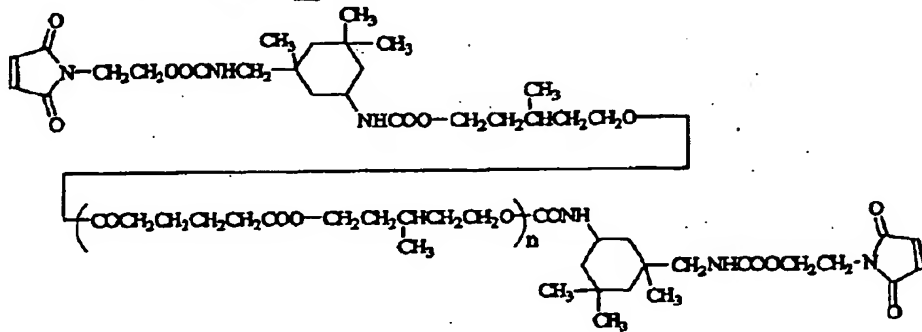
CH_3)

【0181】GPCによる分子量分布分析結果(ポリスチレン換算): 数平均分子量5, 900、重量平均分子量9, 800

【0182】(合成例9) 合成例4において、数平均分子量1, 000のポリテトラメチレングリコール20gに代えて、数平均分子量500のポリメチルペンタジオールアジベート(クラレ株式会社製の「クラボールP-510」、GPCによるポリスチレン換算値: 数平均分子量760、重量平均分子量830)10gを、N-ヒドロキシメチルマレイミド5. 1gに代えてヒドロキシエチルマレイミド5. 6gを用いた以外は、合成例4と同様にして、式(8)

【0183】

【化11】



(8)

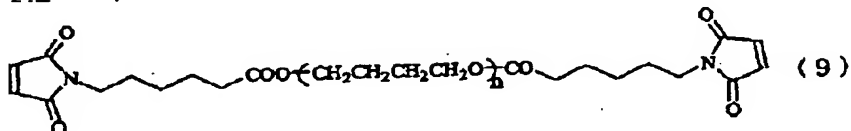
【0184】で表わされるマレイミド誘導体Fの透明粘稠液体21gを得た。

【0185】＜マレイミド誘導体Fの物性値＞

IR: 1706 cm^{-1} , 1732 cm^{-1} (C=O), 828 cm^{-1} , 696 cm^{-1} (C=C)

【0186】 $^1\text{H-NMR}$ (300MHz, CDCl_3):
6.7ppm (s, 4H, $-\text{CH}=\text{CH}-$), 4.9ppm (t, 4H, $\text{N}-\text{CH}_2$), 4.2ppm, 4.1ppm, 3.8ppm [m, $-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-\text{CH}_2-$], 2.3ppm [m, $-(\text{C}=\text{O})-\text{CH}_2-$], 1.4~1.7ppm (m, $-\text{CH}_2-$), 0.9~1.1ppm (m, $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2$),

【0187】 $^{13}\text{C-NMR}$ (75MHz, CDCl_3): 173ppm [$-(\text{C}=\text{O})-\text{O}-$], 169ppm [$\text{N}-(\text{C}=\text{O})$], 156ppm [$\text{NH}-(\text{C}=\text{O})\text{O}$], 134ppm ($-\text{CH}=\text{CH}-$), 63.4~64.0ppm ($-\text{O}-\text{CH}_2-$), 36.3ppm, 33.8ppm, 31.8ppm ($\text{N}-\text{CH}_2$), 20.4~28.3ppm ($-\text{CH}_2$, $-\text{CH}_3$).



【0191】で表わされるマレイミド誘導体Gの淡黄色液体10gを得た。

【0192】(合成例11) 滴下ロート、冷却管及び攪拌機を備えた容量300mlの4つ口フラスコに、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル51.6g、ジブチル錫ジラウレート0.03g、2,6-terf-ブチル-p-クレゾール0.12g及びp-メトキシフェノール0.018gを仕込み、50℃にて攪拌しながら、イソホロ

H_2)

【0188】GPCによる分子量分布分析結果(ポリスチレン換算): 数平均分子量3,800、重量平均分子量6,100

【0189】(合成例10) ディーンスターク型分留器を備えた容量200mlのナス型フラスコに、数平均分子量250のポリテトラメチレングリコール(ビーエーエスエフジャパン株式会社製の「PolyTHF250」)5g、参考例1で得たマレイミドカブロン酸9.8g、p-トルエンスルホン酸0.6g、2,6-terf-ブチル-p-クレゾール0.03g及びトルエン15mlを仕込み、240トル(10rr)、80℃の条件で生成する水を除去しながら4時間攪拌しながら反応を続けた。反応混合物をトルエン200mlに溶解し、飽和炭酸水素ナトリウム100mlで3回、飽和食塩水100mlで1回洗浄した。有機相を濃縮して式(9)

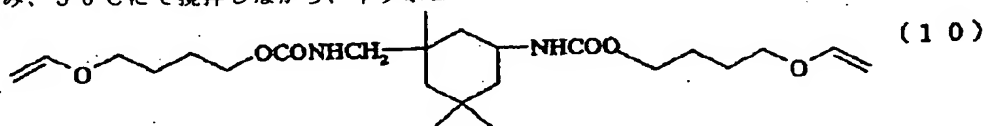
【0190】

【化12】

ンジソシアネート48.4gを滴下ロートから2時間かけて滴下した。滴下終了後、液温を80℃に上げ、4時間後、赤外線吸収スペクトル(IR)でイソシアネート由来の $2,250\text{ cm}^{-1}$ の吸収がなくなったことを確認した上で、反応を終了し、式(10)

【0193】

【化13】



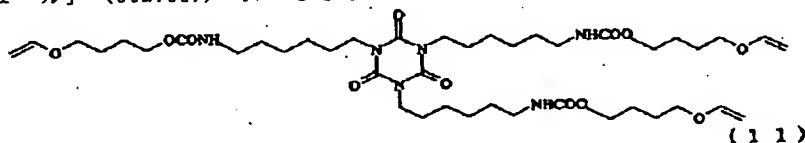
【0194】で表わされるビニルエーテルaの透明粘稠液体100gを得た。

【0195】(合成例12) 滴下ロート、冷却管及び攪拌機を備えた容量300mlの4つ口フラスコに、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル58.5g、ジブチル錫ジラウレート0.03g、2,6-terf-ブチル-p-クレゾール0.12g及びp-メトキシフェノール0.018gを仕込み、60℃にて攪拌しながら、ヘキサメチレンジイソシアネート三量体(住友バイエルウレタン株式会社製の「スミジュール」(Sumidur) N-350

0)、GPCによるポリスチレン換算値: 数平均分子量2,700、重量平均分子量4,700) 41.5gを滴下ロートから2時間かけて滴下した。滴下終了後、液温を80℃に上げ、6時間後、赤外線吸収スペクトル(IR)でイソシアネート由来の $2,250\text{ cm}^{-1}$ の吸収がなくなったことを確認した上で、反応を終了し、式(11)

【0196】

【化14】



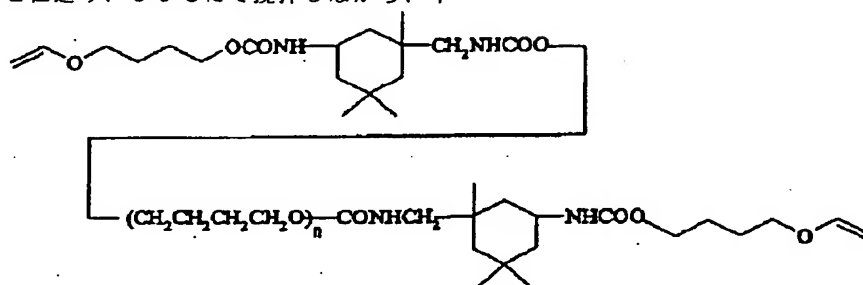
【0197】で表わされるビニルエーテルbの透明粘稠液体100gを得た。

【0198】(合成例13) 滴下ロート、冷却管及び攪拌機を備えた容量300mlの4つ口フラスコに、重量平均分子量1,000のテトラメチレングリコール(保土谷化学株式会社製の「PTGL1000」、GPCによるポリスチレン換算値:数平均分子量2,100、重量平均分子量5,000)34.8g、ジブチル錫ジラウレート0.03g、2,6-tert-ブチル-p-クレゾール0.4g、p-メトキシフェノール0.1g及び酢酸エチル50gを仕込み、50℃にて攪拌しながら、イ

ソホロンジイソシアネート15.2gを滴下ロートから3時間かけて滴下した。滴下終了後、液温を60℃に上げ、2時間後、NCO%が理論値(5.82%)に達した後、液温を75℃に上げ、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル5.46gを3時間かけて加え、21時間後、赤外線吸収スペクトル(IR)でイソシアネート由来の2,250cm⁻¹の吸収がなくなったことを確認した上で、反応を終了し、式(12)

【0199】

【化15】



(12)

【0200】で表わされるビニルエーテルcの透明粘稠液体55.5gを得た。

【0201】(実施例1~6) 合成例4~9に示したマレイミド誘導体A~Fについて、下記の評価方法に従って紫外線硬化性及び硬化塗膜のゲル分率と鉛筆硬度を評価し、その結果を表1にまとめて示した。

【0202】(1) 紫外線硬化性: ガラス板上に、各硬化性化合物を硬化後の膜厚が50μmになるように塗布した後、大気中で120W/cm高圧水銀ランプ(アイ・グラフィックス株式会社製)を用いて、ランプ高さ15cm、コンベア速度20m/分の条件で紫外線を照射し、塗膜表面をタックフリーにするために必要な照射回数により、評価した。なお、工業用UVチェッカーUVR-T37(株式会社トプコン製)を用いてUV光量を測定したところ、1回のUV照射量は、92mJ/cm²であった。

【0203】(2) ゲル分率: 上記の硬化条件でランプの下を3回通して塗膜を作製した。ガラス板から剥離した硬化塗膜(重量; W_i)を、メチルエチルケトン中で、80℃、3時間還流した後、100℃で1時間乾燥後に秤量(重量; W_f)し、ゲル分率(%) = 100 × (W_i - W_f) / W_i を求めた。

【0204】(3) 表面硬度: 上記のゲル分率の評価と同じ方法で塗膜を作製し、JIS K-5400に基づき、鉛筆硬度を測定した。

【0205】(比較例1) N-tert-ブチルマレイミド(「シンセチック・コミュニケーションズ(Synthetic Communications)」第20巻第1607~1610頁(1990年)に記載の化合物)について、実施例と同一の条件で紫外線を照射したが、10回照射しても液状を維

持し、硬化しなかった。

【0206】(比較例2) N, N'-4, 9-ジオキサ-1, 12-ビスマレイミドドデカン(「ポリマー・プレプリント(Polymer Preprints)」第37巻第348~349頁(1996年)に記載の化合物)を用いて、実施例と同様にして塗膜の作製を試みたが、この化合物は、室温で固体であり、ガラス上に均一に塗布できなかった。そこで、この化合物をクロロホルム溶液として塗布し、溶媒を蒸発させて黄白色の塗膜を形成した。この塗膜に、実施例と同一の条件で紫外線を照射したが、10回照射しても、塗膜は硬化せず、塗膜のゲル分率は0%であった。

【0207】(比較例3) N-エチルマレイミド(関東化学株式会社製、「ポリマー・レターズ(Polymer Letters)」第6巻第883~888頁(1968年)に記載の化合物)を用いて、実施例と同様にして塗膜の作製を試みたが、この化合物は、室温で固体であり、ガラス上に均一に塗布できなかった。そこで、この化合物をメタノール溶液として塗布し、溶媒を蒸発させて塗膜を形成した。この塗膜は、微粒子からなり、均質な塗膜は形成できなかった。この塗膜に、実施例と同一条件で紫外線照射したが、10回照射しても、塗膜は硬化せず、塗膜のゲル分率は0%であった。

【0208】(比較例4) イソホロンビスウレタンビス(N-エチルマレイミド)(「ポリマー・プレプリント(Polymer Preprints)」第37巻第348~349頁(1996年)に記載の化合物)を用いて、実施例と同様にして塗膜の作製を試みたが、この化合物は、室温で固体であり、ガラス上に均一に塗布できなかった。そこで、この化合物をクロロホルム溶液として塗布し、溶媒

を蒸発させて塗膜を形成した。この塗膜は、微粒子からなり、均質な塗膜は形成できなかった。この塗膜に実施例と同一の条件で紫外線を照射したが、10回照射して

も、塗膜は硬化せず、塗膜のゲル分率は0%であった。
【0209】

【表1】

	マレイミド 誘導体	紫外線硬化性 (回)	ゲル分率 (%)	鉛筆硬度
実施例1	A	1	96.8	4B
実施例2	B	1	93.3	4B
実施例3	C	1	80.2	4B
実施例4	D	1	95.5	4B
実施例5	E	1	80.5	2B
実施例6	F	3	74.7	4B>
比較例1	TBMI	10<	—	—
比較例2	4,9DOMI	10<	0	—
比較例3	EMI	10<	0	—
比較例4	IPBUBMI	10<	0	—

【0210】表1において、「—」は測定不可能であることを表わす。

<表1中の化合物の説明>

A~F: 合成例4~9で得た一般式(1)のマレイミド誘導体

TBMI: N-tertiarybutylマレイミド

4,9DOMI: N, N'-4,9-ジオキサ-1,12-ビスマレイミドドデカン

EMI: N-エチルマレイミド(関東化学株式会社製)

IPBUBMI: イソホロンビスウレタンビス(N-エチルマレイミド)

【0211】(実施例7) 合成例4で得たマレイミド誘導体Aとジベンタエリスリトールヘキサアクリレート(日本化薬株式会社製の「KAYARAD-DPH

A)とを、重量比で7:3となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物について、実施例1と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表2に示した。

【0212】(実施例8) 合成例4で得たマレイミド誘導体Aとウレタンジアクリレート(大日本インキ化学工業株式会社製の「V-4200」)とを、重量比で5:5となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物について、実施例1と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表2に示した。

【0213】(実施例9) 合成例7で得たマレイミド誘導体Dとトリメチロールプロパントリアクリレート(日本化薬株式会社製の「KAYARAD-TMP(TA)」)とを、重量比で5:5となる割合で混合して、活性エネ

ルギー線硬化性組成物を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物について、実施例1と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表2に示した。

【0214】(実施例10) 合成例7で得たマレイミド誘導体Dと変性ビスフェノールAジアクリレート(大日本インキ化学工業株式会社製の「V-5500」)とを、重量比で5:5となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物について、実施例1と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表2に示した。

【0215】(実施例11) 合成例7で得た式(6)で表わされるマレイミド誘導体Dと、エポキシアクリレート(大日本インキ化学工業株式会社製の「V-5506」)とを、重量比で1:1となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物(A-1)を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物について、実施例1と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表3に示した。

【0216】(実施例12) 合成例8で得た式(7)で表わされるマレイミド誘導体Eと、トリメチロールプロパントリメタアクリレート(大日本インキ化学工業株式会社製の「ルミキュア-TMM-300」)とを、重量比で7:3となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物(A-2)を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物について、実施例1と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表3に示した。

【0217】(実施例13) 合成例8で得た式(7)で表わされるマレイミド誘導体Eと、

レート（東亜合成株式会社製の「M-8060」）とを、重量比で1：1となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物（A-3）を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物について、実施例1と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表3に示した。

【0218】（実施例14）合成例8で得た式（7）で表わされるマレイミド誘導体Eと、ジシクロペンテンリ
10 アクリレート（日立化成株式会社製の「FA-511A」）とを、重量比で7：3となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物（A-4）を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物について、実施例1と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表3に示した。

【0219】（実施例15）合成例9で得た式（8）で表わされるマレイミド誘導体Fと、ポリエチレングリ
20 コール400ジアクリレート（日本化薬株式会社製の「KAYARAD-PEG400DA」）とを、重量比で7：3となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物（A-5）を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物について、実施例1と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表3に示した。

【0220】（実施例16）合成例8で得た式（7）で表わされるマレイミド誘導体Eと、N-ブチルマレイミ
30 ド（シグマアルドリッチジャパン株式会社製、特開昭61-250064及び特開昭62-64813に実施の化合物）とを、重量比で7：3となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物（A-6）を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物について、実施例1と同

様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表3に示した。

【0221】（実施例17）合成例8で得た式（7）で表わされるマレイミド誘導体Eと、N, N'-4, 9-ジオキサ-1, 12-ビスマレイミドドデカン（「ポリマー・プレプリント（Polymer Preprints）」第37巻第348～349頁（1996年）に記載の化合物）とを、重量比で7：3となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物（A-7）を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物について、実施例1と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表3に示した。

【0222】（実施例18）合成例9で得た式（8）で表わされるマレイミド誘導体Fと、イソブトキシメチル
20 アクリルアミド（笠野興産株式会社製の「ワスマー1BM」）とを、重量比で7：3となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物（A-8）を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物について、実施例1と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表3に示した。

【0223】（実施例19）合成例8で得た式（7）で表わされるマレイミド誘導体Eと、合成例10で得たマレイミド誘導体Gとを、重量比で1：1となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物（A-9）を得た。この活性エネルギー線硬化性組成物について、実施例1と同様にして紫外線硬化性、硬化塗膜のゲル分率及び鉛筆硬度を評価し、その結果を表3に示した。

【0224】

【表2】

	一般式(1) のマレイミ ド誘導体	その他の 重合性 化合物	紫外線硬化性 (回)	ゲル分率 (%)	鉛筆 硬度
実施例7	A	DPHA	2	97.7	2B
実施例8	A	V-4200	1	94.2	HB
実施例9	D	TMPTA	2	96.5	2H
実施例10	D	V-5500	2	85.7	4B

【0225】

【表3】

	一般式(1) のマレイミ ド誘導体	その他の 重合性 化合物	紫外線硬化性 (回)	ゲル分率 (%)	鉛筆 硬度
実施例 11	D	V-5506	1	95.4	HB
実施例 12	E	TMM-300	2	88.5	F
実施例 13	E	M-8060	1	96.5	H
実施例 14	E	FA-511A	2	91.0	F
実施例 15	F	PEG400DA	1	97.5	2B
実施例 16	E	BMI	1	90.1	HB
実施例 17	E	4,9DOMI	1	90.1	F
実施例 18	F	IBM	3	85.1	3B
実施例 19	E + G	—	1	97.9	HB

【0226】＜表2～3中の化合物の説明＞

A～G：合成例4～10で得た一般式(1)のマレイミド誘導体

DPHA：ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート
(日本化薬株式会社製の「KAYARAD-DPHA」)

V-4200：ウレタンジアクリレート (大日本インキ 30
化学工業株式会社製の「V-4200」)

TMPTA：トリメチロールプロパントリアクリレート
(日本化薬株式会社製の「KAYARAD-TMPTA」)

V-5500：変性ビスフェノールAジアクリレート
(大日本インキ化学工業株式会社製の「V-5500」)

V-5506：エポキシアクリレート (大日本インキ化学
工業株式会社製の「V-5506」)

TMM-300：トリメチロールプロパントリメタアクリレート (大日本インキ化学工業株式会社製の「ルミキ
ュアー-TMM-300」)

M-8060：ポリエステルアクリレート (東亜合成株
式会社製の「M-8060」)

FA-511A：ジシクロペンテニルアクリレート (日
立化成株式会社製の「FA-511A」)

PEG400DA：ポリエチレングリコール400ジア
クリレート (日本化薬株式会社製の「KAYARAD-
PEG400DA」)

BMI：N-ブチルマレイミド (シグマアルドリッチジ 50

ャパン株式会社製)。

4,9DOMI：N,N'-4,9-ジオキサ-1,1
2-ビスマレイミドドデカン

IBM：イソブトキシメチルアクリルアミド (笠野興産
株式会社製の「ワスマーIBM」)

【0227】(比較例5) N-エチルマレイミド (関東
化学株式会社製、「ポリマー レターズ (Polymer Let
ters)」第6巻第883～888頁(1968年)に記載の化合物)と、ジベンタエリスリトールヘキサアクリ
レート (日本化薬株式会社製の「KAYARAD-DP
HA」)とを、重量比で3：7となる割合で配合した
が、N-エチルマレイミドは室温で固体であり、室温で
はアクリレートに溶解しなかった。そこで、この組成物を
60℃に加温することによって、N-エチルマレイミド
をアクリレートに溶解し、同温度でガラス上に塗布し
た後、実施例1と同一条件で紫外線を照射したが、10
回照射しても、塗膜は硬化せず、塗膜のゲル分率は0%
であった。

【0228】(比較例6) N-エチルマレイミド (関東
化学株式会社製、「ポリマー レターズ (Polymer Let
ters)」第6巻第883～888頁(1968年)に記載の化合物)と、変性ビスフェノールAジアクリレート
(大日本インキ化学工業株式会社製の「V-550
0」)とを、重量比で3：7となる割合で配合したが、
N-エチルマレイミドは室温で固体であり、室温ではア
クリレートに溶解しなかった。そこで、この組成物を6
0℃に加温することによって、N-エチルマレイミドを

アクリレートに溶解し、同温度でガラス上に塗布した後、実施例 1 と同一条件で紫外線を照射したが、10 回照射しても、塗膜は硬化せず、塗膜のゲル分率は 0 % であった。

【0229】（比較例 7）N-ヘキシルマレイミドと、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート（日本化薬株式会社製の「KAYARAD-DPHA」）とを、重量比で 5 : 5 となる割合で配合した組成物について、実施例 1 と同一の条件で紫外線を照射した。しかしながら、この組成物の硬化性は実施例よりも悪く、塗膜のゲル分率も実施例より低かった。

【0230】（比較例 8）N-ヘキシルマレイミドと、ポリエチレングリコール 400 ジアクリレート（日本化薬株式会社製の「KAYARAD-PEG400DA」）とを、重量比で 5 : 5 となる割合で配合した組成物について、実施例 1 と同一の条件で紫外線を照射した。しかしながら、この組成物の硬化性は実施例よりも悪く、塗膜のゲル分率も実施例より低かった。

【0231】（比較例 9）イソホロンビスウレタンビス（N-エチルマレイミド）（「ポリマー プレプリント（Polymer Preprints）」第 37 巻第 348 ~ 349 頁（1996 年）に記載の化合物）と、ジシクロペンテニルアクリレート（日立化成株式会社製の「FA-511A」）とを、重量比で 3 : 7 となる割合で配合したが、イソホロンビスウレタンビス（N-エチルマレイミド）は室温で固体であり、室温ではアクリレートに溶解しなかった。この組成物を 60 °C に加温したが、イソホロンビスウレタンビス（N-エチルマレイミド）がアクリレートに溶解せず、ガラス上に均一に塗布できなかった。

【0232】（比較例 10）N, N'-4, 9-ジオキサ-1, 12-ビスマレイミドドデカン（「ポリマー

プレプリント（Polymer Preprints）」第 37 巻第 348 ~ 349 頁（1996 年）に記載の化合物）と、ジシクロペンテニルアクリレート（日立化成株式会社製の「FA-511A」）とを、重量比で 5 : 5 となる割合で配合したが、N, N'-4, 9-ジオキサ-1, 12-ビスマレイミドドデカンは室温で固体であり、室温ではアクリレートに溶解しなかった。そこで、この組成物を 60 °C に加温して N, N'-4, 9-ジオキサ-1, 12-ビスマレイミドドデカンをアクリレートに溶解し、同温度でガラス上に塗布して実施例と同一条件で紫外線照射した。しかしながら、組成物の硬化性は実施例よりも悪く、塗膜のゲル分率と鉛筆硬度も実施例より低かった。

【0233】（比較例 11）N, N'-4, 9-ジオキサ-1, 12-ビスマレイミドドデカン（「ポリマー プレプリント（Polymer Preprints）」第 37 巻第 348 ~ 349 頁（1996 年）に記載の化合物）と、ポリエチレングリコール 400 ジアクリレート（日本化薬株式会社製の「KAYARAD-PEG400DA」）とを、重量比で 5 : 5 となる割合で配合したが、N, N'-4, 9-ジオキサ-1, 12-ビスマレイミドドデカンは室温で固体であり、室温ではアクリレートに溶解しなかった。そこで、この組成物を 60 °C に加温して N, N'-4, 9-ジオキサ-1, 12-ビスマレイミドドデカンをアクリレートに溶解し、同温度でガラス上に塗布して実施例と同一条件で紫外線照射した。しかしながら、組成物の硬化性は実施例よりも悪く、塗膜のゲル分率と鉛筆硬度も実施例より低かった。

【0234】

【表 4】

	一般式(1)の化合物 以外の 重合性化合物	紫外線硬化性 (回)	ゲル分率 (%)	鉛筆 硬度
比較例5	EMI + DPHA	10<	0	—
比較例6	EMI + V-5500	10<	0	—
比較例7	HMI + DPHA	9	0	—
比較例8	HMI + PEG400-DA	7	12.5	—
比較例9	IPBUBMI + FA-511A	—	—	—
比較例10	4,9DOMI + FA-511A	5	51.9	4B>
比較例11	4,9DOMI + PEG400-DA	5	45.7	4B>

【0235】表4において、「—」は、測定不可能を表わす。

＜表4中の化合物の説明＞

EMI：N-エチルマレイミド（関東化学株式会社製）

HMI：N-ヘキシルマレイミド

IPBUBMI：イソホロンビスウレタンビス（N-エチルマレイミド）

4,9DOMI：N, N'-4,9-ジオキサ-1,12-ビスマレイミドドデカン

DPHA：ジベンタエリスリトールヘキサアクリレート（日本化薬株式会社製の「KAYARAD-DPH A」）

V-5500：変性ビスフェノールAジアクリレート（大日本インキ化学工業株式会社製の「V-5500」）

PEG400-DA：ポリエチレングリコール400ジアクリレート（日本化薬株式会社製の「KAYARAD-PEG400DA」）

FA-511A：ジシクロペンテニルアクリレート（日立化成株式会社製の「FA-511A」）

【0236】表1～3に示した結果から、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、光重合開始剤を使用していないにも係わらず、紫外線照射で容易に硬化し、均一で透明な塗膜を形成できることが理解できる。一方、表4に示した結果から比較例1～11で使用した組成物は、室温では相溶しない、紫外線を照射しても硬化性が悪い、均一な塗膜を形成できない等欠点があることが理解できる。

【0237】（実施例20）合成例4で得た式(3)で表わされるマレイミド誘導体Aと、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル（アイエスピーテクノロジーズ社製

の「ラビーキュア（Rapi-Cure）HBVE」）とを、重量比で0.880：0.120となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物（A-10）を得た。

【0238】アクリル板上に、硬化性化合物（A-10）を硬化後の膜厚が100μmになるように塗布した後、大気中で80W/cm²高圧水銀ランプ（アイ・グラフィックス株式会社製）を用いて、ランプ高さ15cm、コンベア速度40m/分の条件で紫外線を照射し、塗膜表面をタックフリーにするために必要な照射回数により、評価し、その結果を表5に示した。なお、工業用UVチェッカーUVR-T37（株式会社トプコン製）を用いて紫外線の光量を測定したところ、1回の紫外線照射量は、32mJ/cm²であった。また、実施例1と同様にして、硬化塗膜のゲル分率と鉛筆硬度を評価し、その結果を表5に示した。

【0239】（実施例21）合成例4で得た式(3)で表わされるマレイミド誘導体Aと、合成例12で得た式(11)で表わされるビニルエーテルbとを、重量比で0.750：0.250となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物（A-11）を得た。

【0240】実施例20において、硬化性組成物（A-10）に代えて、硬化性組成物（A-11）を用いた以外は、実施例20と同様にして評価し、その結果を表5に示した。

【0241】（実施例22）合成例7で得た式(6)で表わされるマレイミド誘導体Dと、4-ヒドロキシブチルビニルエーテル（アイエスピーテクノロジーズ社製の「ラビーキュア（Rapi-Cure）HBVE」）とを、重量比で0.918：0.082となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物（A-12）を得た。

【0242】実施例20において、硬化性組成物（A-

10) に代えて、硬化性組成物 (A-12) を用いた以外は、実施例 20 と同様にして評価し、その結果を表 5 に示した。

【0243】(比較例 12) N-terl-ブチルマレイミド (TBM1; 「シンセチック コミュニケーションズ (Synth. Comm.)」第 20 巻第 1607~1610 頁 (1990 年) に記載の化合物) と 4-ヒドロキシブチルビニルエーテル (アイエスピーテクノロジーズ社製の「ラビーキュア (Rapi-Cure) HBVE」) とを、重量比で 0.569:0.431 となる割合で混合して、組成物 (B-1) を得た。

【0244】実施例 20 において、硬化性組成物 (A-10) に代えて、硬化性組成物 (B-1) を用いた以外は、実施例 20 と同様にして紫外線を照射したが、10 回照射しても液状を維持し、硬化しなかった。

【0245】(比較例 13) N-ヘキシルマレイミド (HM1; 「ポリメリック マテリアルズ サイエンス アンド エンジニアリング (Polym. Mater. Sci. Eng.)」第 72 巻第 470~472 頁 (1995 年) に記載の化合物) と 4-ヒドロキシブチルビニルエーテル (アイエスピーテクノロジーズ社製の「ラビーキュア (Rapi-Cure) HBVE」) とを、重量比で 0.609:0.391 となる割合で混合して、組成物 (B-2) を得た。

【0246】実施例 20 において、硬化性組成物 (A-10) に代えて、硬化性組成物 (B-2) を用いた以外は、実施例 20 と同様にして紫外線を照射したが、10 回照射しても均一な膜を形成せず、硬化性の評価を行なうことができなかった。

【0247】(比較例 14) N-ヘキシルマレイミドとシクロヘキサジメタノールジビニルエーテル (アイエスピーテクノロジーズ社製の「ラビーキュア (Rapi-Cure) CHVE」) とを、重量比で 0.649:0.351 となる割合で混合して、組成物 (B-3) を得た。

【0248】実施例 20 において、硬化性組成物 (A-10) に代えて、硬化性組成物 (B-3) を用いた以外は、実施例 20 と同様にして紫外線を照射したが、10 回照射しても均一な膜を形成せず、硬化性の評価を行なうことができなかった。

【0249】(実施例 23) 合成例 8 で得た式 (7) で表わされるマレイミド誘導体 E と、シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル (アイエスピーテクノロジーズ社製の「ラビーキュア (Rapi-Cure) CHVE」) とを、重量比で 0.877:0.123 となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物 (A-13) を得た。

【0250】アクリル板上に、硬化性化合物 (A-13) を、硬化後の膜厚が 50 μm になるように塗布した後、大気中で 80 W/ cm^2 高圧水銀ランプ (アイ・グラフィックス株式会社製) を用いて、ランプ高さ 15 cm、コ

ンベア速度 40 m/分の条件で紫外線を照射し、塗膜表面をタックフリーにするために必要な照射回数により、評価し、その結果を表 6 に示した。なお、工業用 UV チェッカー UVR-T37 (株式会社トプコン製) を用いて紫外線の光量を測定したところ、1 回の紫外線照射量は、32 mJ/ cm^2 であった。また、実施例 1 と同様にして、硬化塗膜のゲル分率と鉛筆硬度を評価し、その結果を表 6 に示した。

【0251】(実施例 24) 合成例 8 で得た式 (7) で表わされるマレイミド誘導体 E と、合成例 11 で得た式 (10) で表わされるビニルエーテル a とを、重量比で 0.454:0.546 となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物 (A-14) を得た。

【0252】実施例 23 において、硬化性組成物 (A-13) に代えて、硬化性組成物 (A-14) を用いた以外は、実施例 23 と同様にして評価し、その結果を表 6 に示した。

【0253】(実施例 25) 合成例 9 で得た式 (8) で表わされるマレイミド誘導体 F と、合成例 13 で得た式 (12) ビニルエーテル c とを、重量比で 0.730:0.270 となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物 (A-15) を得た。

【0254】実施例 23 において、硬化性組成物 (A-13) に代えて、硬化性組成物 (A-15) を用いた以外は、実施例 23 と同様にして評価し、その結果を表 6 に示した。

【0255】(実施例 26) 合成例 8 で得た式 (7) で表わされるマレイミド誘導体 E と、トリメチロールプロパントリビニルエーテル (シグマアルドリッチジャパン株式会社製) とを、重量比で 0.908:0.092 となる割合で混合して、活性エネルギー線硬化性組成物 (A-16) を得た。

【0256】実施例 23 において、硬化性組成物 (A-13) に代えて、硬化性組成物 (A-16) を用いた以外は、実施例 23 と同様にして評価し、その結果を表 6 に示した。

【0257】(比較例 15) 実施例 23 において、硬化性組成物 (A-13) に代えて、比較例 12 で得た組成物 (B-1) を用いた以外は、実施例 23 と同様にして紫外線を照射したが、10 回照射しても液状を維持し、硬化しなかった。

【0258】(比較例 16) 実施例 23 において、硬化性組成物 (A-13) に代えて、比較例 13 で得た組成物 (B-2) について、実施例 23 と同様にして紫外線を照射したが、10 回照射しても均一な膜を形成せず、硬化性の評価を行なうことができなかった。

【0259】(比較例 17) 実施例 23 において、硬化性組成物 (A-13) に代えて、比較例 14 で得た組成物 (B-3) について、実施例 23 と同様にして紫外線を照射したが、10 回照射しても均一な膜を形成せず、

硬化性の評価を行なうことができなかった。

【表 5】

【0260】

	マレイミド 誘導体	ビニル エーテル 誘導体	紫外線硬化性 (回)	ゲル分率 (%)	鉛筆 硬度
実施例 20	A	HBVE	2	89.5	4B>
実施例 21	A	b	1	85.9	4B>
実施例 22	D	HBVE	2	83.5	4B>
比較例 12	TBMI	HBVE	未硬化	—	—
比較例 13	HMI	HBVE	膜を形成せず	—	—
比較例 14	HMI	CHVE	膜を形成せず	—	—

【0261】

20 【表 6】

	マレイミド 誘導体	ビニルエー テル誘導体	紫外線硬化性 (回)	ゲル分率 (%)	鉛筆 硬度
実施例 23	E	CHVE	4	73.3	2B
実施例 24	E	a	3	81.4	4B>
実施例 25	F	c	5	66.6	3B
実施例 26	E	TMPTV	2	89.5	2B
比較例 15	TBMI	HBVE	未硬化	—	—
比較例 16	HMI	HBVE	膜を形成せず	—	—
比較例 17	HMI	CHVE	膜を形成せず	—	—

【0262】表 5 及び表 6 の「—」は測定不可能を表わす。

<表 5 及び表 6 中の化合物の説明>

A~F : 合成例 4~9 で得た一般式 (1) の化合物

a~c : 合成例 11~13 で得たビニルエーテル

HBVE : 4-ヒドロキシブチルビニルエーテル (アイエスピーテクノロジーズ社製の「ラビーキュア (Rapi-Cure) HBVE」)

TBMI : N-terl-ブチルマレイミド

HMI : N-ヘキシルマレイミド

CHVE : シクロヘキサジメタノールジビニルエーテル (アイエスピーテクノロジーズ社製の「ラビーキュア

(Rapi-Cure) CHVE」)

40 TMPTV : トリメチロールプロパントリビニルエーテル (シグマアルドリッチジャパン株式会社製)

【0263】表 5 及び表 6 に示した結果から、本発明の活性エネルギー線硬化性組成物は、光重合開始剤を使用していないにも係わらず、紫外線照射で容易に硬化し、均一で透明な塗膜を形成していることが理解できる。一方、比較例 12~17 で使用した既知のマレイミド系化合物とビニルエーテル基を有する化合物を含有する組成物は、紫外線を照射しても硬化せず、均一な塗膜を形成できないという欠点があることが理解できる。

【0264】

【発明の効果】本発明の活性エネルギー線硬化組成物は、光重合開始剤の不存在下であっても通常の光照射量

で硬化し、しかも、高いゲル分率の塗膜を形成することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 高橋 勝治

千葉県佐倉市染井野 5 - 2 1 - 2